

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**ESTUDIO DE LA NATURALEZA Y DISTRIBUCIÓN DE
DEFECTOS EN OBLEAS DE GaAs MEDIANTE TÉCNICAS
DE INYECCIÓN DE HACES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Bianchi Méndez Martín

Bajo la dirección del doctor

Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0440-7

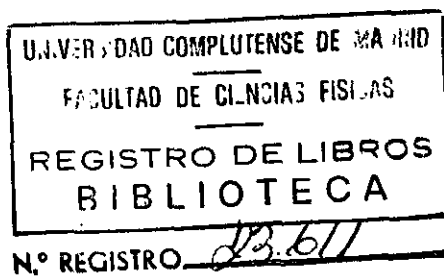
©Bianchi Méndez Martín, 1991



T1-1991/12

ESTUDIO DE LA NATURALEZA Y DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN

OBLEAS DE GaAs MEDIANTE TECNICAS DE INYECCION DE HACES.



MEMORIA QUE PRESENTA
BIANCHI MENDEZ MARTIN
PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS,
REALIZADA BAJO LA DIRECCION DEL
PROF. JAVIER PIQUERAS DE NORIEGA.
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID 1991

INDICE

I. INTRODUCCION.....	1
I-1. Introducci3n general.....	2
I-2. GaAs. T3cnica de Czochralski para el crecimiento de monocristales.....	6
I-3. Defectos nativos en GaAs.....	14
II. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	22
II-1. Materiales utilizados.....	23
II-2. Catodoluminiscencia infrarroja (CL IR) en microscopio electr3nico de barrido.....	24
II-2.1. Contraste de CL en semiconductores...	25
II-2.2. Dispositivo experimental.....	28
II-3. Microscop3a electroacústica de barrido.....	32
II-3.1. Generaci3n de la seál electro- acústica en semiconductores.....	36
II-3.2. Dispositivo experimental.....	47
II-4. Espectroscop3a de aniquilaci3n de positrones.....	55
III. NATURALEZA Y DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN OBLEAS DE GaAs:Te. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	62

III-1. CL infrarroja del GaAs:Te.....	64
III-1.1. Recombinación del borde de banda....	64
III-1.2. Niveles profundos.....	71
III-2. Efecto de la concentración del dopante....	74
III-2.1. Análisis espectral.....	74
III-2.2. Imágenes de CL.....	79
III-2.3. Perfiles de la intensidad de la CL en la oblea.....	85
III-3. Microscopía electroacústica en GaAs semiconductor.....	87
III-4. Aniquilación de positrones.....	93
IV. GaAs:Te. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	94
IV-1. Naturaleza de los defectos responsables de la luminiscencia.....	95
IV-2. Distribución de defectos en las obleas....	112
IV-3. Imágenes electroacústicas en GaAs semiconductor.....	122
V. NATURALEZA Y DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN OBLEAS DE GaAs SEMIAISLANTE (SI). RESULTADOS EXPERIMENTALES....	127
V-1. CL infrarroja. Celdas de dislocaciones.....	128
V-1.1. Imágenes de CL.....	129
V-1.2. Perfiles de CL en la oblea.....	135

V-2. Microscopía electroacústica en GaAs SI.....	138
V-2.1. GaAs sin dopar.....	140
V-2.2. GaAs dopado con cromo.....	143
VI. GaAs SI. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	149
VI-1. Distribución de defectos en obleas SI.....	150
VI-2. Origen del contraste en imágenes electro- acústicas de GaAs SI.....	170
VII. CONCLUSIONES.....	189
BIBLIOGRAFIA.....	197

I. INTRODUCCION

I-1. Introducción general

El arseniuro de galio, GaAs, es un semiconductor cada vez más utilizado en microelectrónica para la fabricación de dispositivos electrónicos en circuitos integrados. Las diferencias principales que presenta respecto al silicio son la posibilidad de obtener GaAs de alta resistividad eléctrica (semiaislante) y que los tiempos de vida de los portadores son extraordinariamente cortos. Asimismo, es uno de los semiconductores más empleados en dispositivos optoelectrónicos y punto de partida para los compuestos ternarios y cuaternarios de elementos de los grupos III y V, tales como el AlGaAs.

Los procesos de luminiscencia en el GaAs están siendo estudiados desde hace tiempo. Su utilización en diodos emisores de luz es importante, debido a su alta eficiencia cuántica y a los bajos umbrales de excitación necesarios para la emisión de luz estimulada (láseres). Es bien conocido que el sustrato influye sobre el comportamiento de los dispositivos y que, en concreto, los defectos existentes en el sustrato pueden conducir a pérdidas de la eficiencia luminosa o a modificaciones de otras características electrónicas de los dispositivos. Por ejemplo, en los transistores de efecto campo (FET) se

ha encontrado que una variación en la densidad de dislocaciones del sustrato de GaAs modifica su potencial umbral (1). Por este motivo es necesaria una cuidadosa caracterización de las obleas, en las que el estudio de su homogeneidad estructural en lo que respecta tanto a dislocaciones como a defectos puntuales es una parte importante. Los mecanismos de interacción entre defectos puntuales y dislocaciones son asimismo un objetivo en el estudio de las obleas. Entre las numerosas técnicas que se utilizan en la caracterización de obleas de GaAs la catodoluminiscencia y la microscopía electroacústica de barrido nos permiten una investigación a nivel microscópico de los defectos que afectan principalmente a las propiedades eléctricas y ópticas del semiconductor.

El desarrollo de las técnicas de crecimiento de semiconductores ha hecho posible la obtención de GaAs de alta pureza con una densidad de defectos cristalinos muy baja. La técnica de Czochralski permite obtener cristales de gran tamaño con una calidad cristalina relativamente buena, pero en los que existen varias clases de defectos con distribuciones en algunos casos inhomogéneas.

En esta Memoria se presentan los estudios realizados en obleas de GaAs sin dopar, dopado con Teluro

y dopado con Cromo obtenidas por la técnica de crecimiento de Czochralski (LEC). Hemos centrado la investigación en el estudio de la naturaleza de los defectos existentes en las mismas: dislocaciones y defectos puntuales. Para ello, hemos analizado la influencia de la concentración de impurezas en la formación de defectos puntuales y su interacción con las dislocaciones. Asimismo, al disponer de obleas de un diámetro relativamente grande (50 mm), hemos estudiado la distribución de los defectos en las mismas a una escala macroscópica. En los siguientes apartados del primer capítulo tratamos como Introducción, del proceso de crecimiento LEC y su influencia en las propiedades del GaAs obtenido, así como de los parámetros que pueden afectar a la calidad del cristal. Haremos igualmente una revisión de los posibles defectos que están presentes en el GaAs.

Las técnicas experimentales empleadas en el estudio del GaAs se describen en el capítulo II. Fundamentalmente, son técnicas basadas en la microscopía electrónica de barrido. Junto a la catodoluminiscencia infrarroja (CL IR) cabe destacar la microscopía electroacústica de barrido (MEAB). Esta última es una técnica reciente que ofrece nuevas posibilidades y complementa la catodoluminiscencia en el MEB en el estudio de semiconductores. Se ha

utilizado también la espectroscopía de aniquilación de positrones para apoyar las técnicas anteriores.

Hemos analizado GaAs tipo n y GaAs semiaislante. El capítulo III muestra los resultados obtenidos para GaAs dopado con Te con diferentes concentraciones y en el capítulo IV se analizan dichos resultados desde el punto de vista de la caracterización de los defectos y la homogeneidad de las obleas. El GaAs semiaislante (SI), tanto sin dopar como dopado con Cromo, es el objeto de estudio de los capítulos V y VI. En los últimos años se han realizado numerosas investigaciones acerca del GaAs semiaislante en cuanto a la naturaleza y distribución de defectos se refiere, sin embargo, presentamos la novedad de la técnica MEAB complementada con la CL infrarroja en el estudio de los defectos existentes en el GaAs SI. En el capítulo V presentamos los resultados experimentales del GaAs semiaislante y en el capítulo VI se discuten los resultados obtenidos.

Por último en el capítulo VII se presentan las conclusiones principales del trabajo realizado.

I-2. GaAs. Técnica de Czochralski para el crecimiento de monocristales

El arseniuro de galio, GaAs, es un semiconductor compuesto del grupo III-V, de estructura cristalina tipo esfalerita. Esta consiste en dos subredes interpenetradas cúbicas centradas en las caras. El Ga ocupa una de las subredes y el As la otra, desplazadas $a/4$ (1,1,1) siendo a el parámetro de red (Fig. I.1a).

Su enlace es parcialmente iónico y como consecuencia de la distribución de carga en el cristal presenta propiedades piezoeléctricas (2). Es decir, al someter el cristal a una tensión mecánica aparece un campo eléctrico en el mismo y viceversa, la aplicación de un campo eléctrico conduce a una deformación en el cristal. En general, ambos efectos tienen lugar simultáneamente. Por lo tanto, el carácter semiconductor o semiaislante del GaAs afecta al comportamiento elástico del cristal (3), debido a la piezoelectricidad del mismo. Destacamos esta propiedad del GaAs ya que como veremos es importante en algunos casos para la interpretación de los fenómenos electroacústicos.

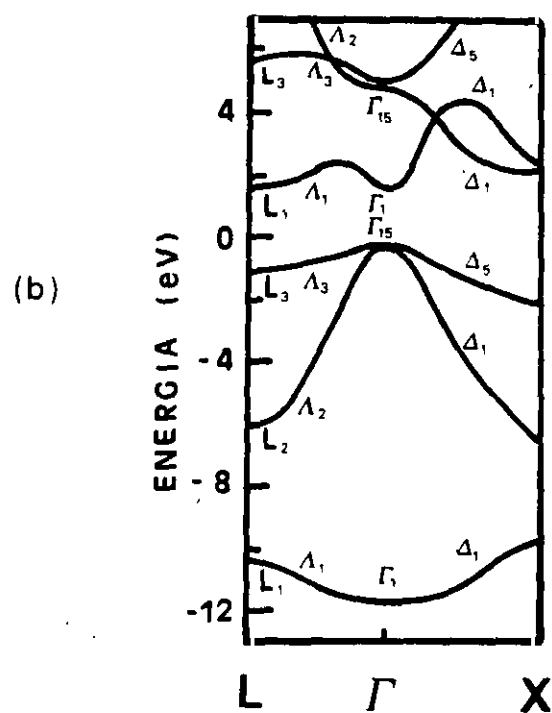
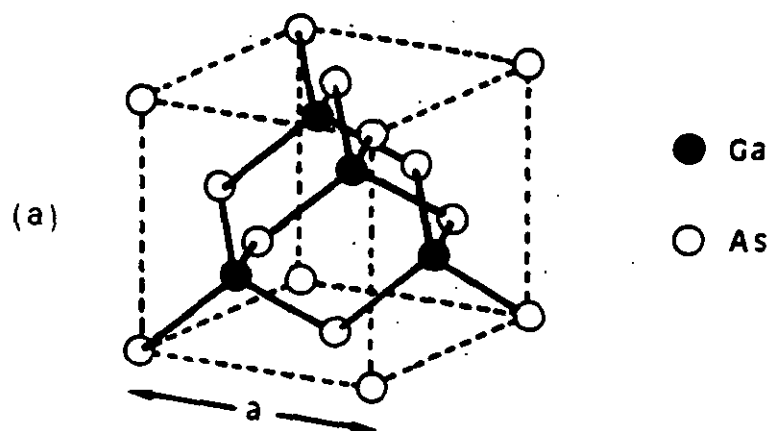


Figura I-1. a) Estructura cristalina del GaAs. Los puntos oscuros representan átomos de As y los blancos de Ga. b) Esquema de la estructura de bandas del GaAs.

La estructura electrónica de las bandas de energía del GaAs se muestra en la Fig. I 1.b. Puede observarse que el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia. Se dice que presenta un intervalo prohibido de tipo directo, cuyo valor es 1.42 eV. Blakemore (4) hace una revisión de las propiedades físicas generales del GaAs. En la tabla I-1 de la presente Memoria se encuentra una relación de los parámetros físicos de interés del GaAs.

Debido al interés tecnológico del GaAs en microelectrónica, se han desarrollado diferentes técnicas para la obtención de monocristales y películas delgadas de GaAs. Las técnicas LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) y HB (Horizontal Bridgman) de crecimiento son muy utilizadas para crecer lingotes de gran tamaño de semiconductores III-V y II-VI respectivamente. Para depositar películas sobre sustratos se utilizan otras técnicas como LPE (Liquid Phase Epitaxy), CVD (Chemical Vapor Deposition) y MBE (Molecular Beam Epitaxy). Según el proceso de crecimiento del cristal, éste presentará unas propiedades físicas determinadas, en cuanto a concentración de impurezas o defectos en la estructura cristalina se refiere. Por lo tanto, la técnica de crecimiento utilizada es un factor importante a tener en cuenta en la posterior

producción de circuitos integrados sobre obleas de cristales semiconductores. Resumimos a continuación la técnica de crecimiento LEC para la obtención del arseniuro de galio monocristalino.

El método consiste en obtener el monocristal a partir de un cristal semilla que está situado sobre una mezcla fundida del mismo material. Un esquema del sistema se presenta en la Fig. I-2. La mezcla fundida de GaAs está en un gran crisol, que se mantiene a una temperatura algo superior a la de fusión del material, calentado por un horno de radio frecuencia. El cristal semilla se coloca sobre la mezcla fundida de GaAs, de manera que según los gradientes térmicos aplicados al sistema, al ser empujada lentamente la semilla hacia arriba, se solidifica nuevo cristal de GaAs a partir de la mezcla. Para ayudar a que el cristal mezcle bien con el material fundido, la semilla y el crisol giran durante el proceso de crecimiento. El arsénico es un componente volátil del GaAs, por lo que para evitar la evaporación del As, se coloca sobre la mezcla fundida una capa de óxido bórico, B_2O_3 . Este no reacciona con el GaAs, es químicamente estable y la difusividad del As a través de él es muy baja. La cámara de crecimiento se somete a una sobrepresión de un gas

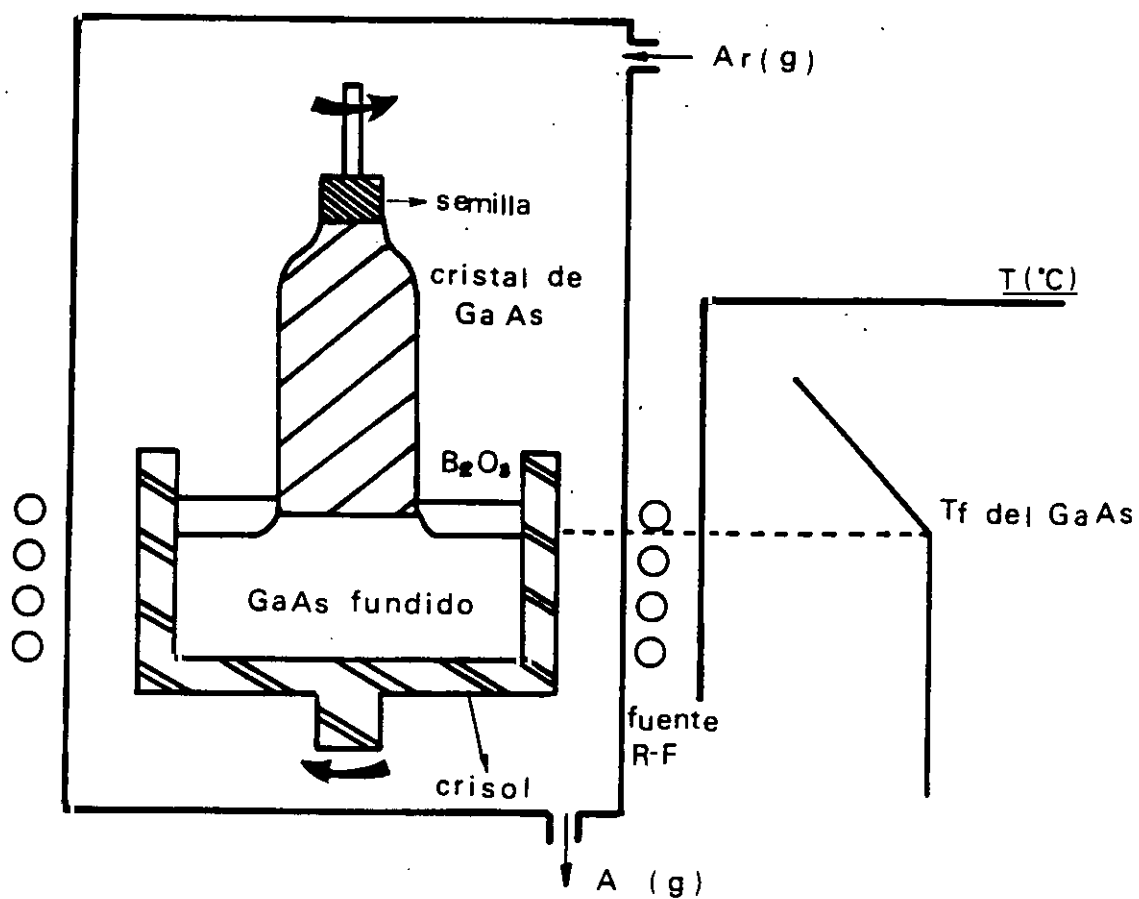


Figura I-2. Esquema de la técnica de Czochralski (LEC) para el crecimiento de semiconductores. A la derecha se muestra un gráfico de los gradientes térmicos aplicados al sistema.

inerte (argón) para mantener la capa de B_2O_3 sobre el GaAs fundido (5).

Con esta técnica se pueden crecer monocristales de GaAs en lingotes cilíndricos de hasta 50 kg de peso y más de 50 mm de diámetro. De los lingotes se obtienen las obleas de GaAs de unas 400 μm de espesor al cortarlas transversalmente. Las características del GaAs crecido mediante la técnica Czochralski dependen de la estequiometría (razón Ga/As) de la mezcla de material fundido. En general, la densidad de dislocaciones es de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$, el contenido de impurezas no intencionadas es de $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (provenientes del crisol) y se pueden alcanzar resistividades eléctricas de hasta $10^8 \Omega \text{ cm}$ para material sin dopar. Al GaAs con resistividad mayor que $10^7 \Omega \text{ cm}$ se le denomina GaAs semiaislante (SI). Analicemos estas tres características del material.

1) Las dislocaciones se originan durante el proceso de crecimiento debido a las tensiones inducidas por los gradientes térmicos (6). La estequiometría de la mezcla de GaAs fundido afecta a la densidad de dislocaciones, y se ha encontrado que una mezcla rica en As favorece la reducción de la densidad de dislocaciones

para una fracción atómica de As de 0.505 en la composición de la mezcla (7).

ii) El Si y el C son elementos contaminantes que se encuentran en una densidad de $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en el GaAs resultante, el Si se incorpora del crisol cuando se emplean crisoles de cuarzo. Esta impureza da lugar a un nivel donador superficial en el cristal que afecta a las propiedades eléctricas del material. Para evitar la contaminación con Si algunas veces se utilizan crisoles de nitruro de boro (BN). El boro es una impureza que influye muy débilmente en el GaAs. Por otra parte, el carbono es muy difícil de evitar como impureza residual en el GaAs y produce un nivel aceptor superficial en el cristal.

iii) Para aumentar la resistividad eléctrica del GaAs se necesita compensar eléctricamente los estados electrónicos formados como consecuencia de la existencia de impurezas en el material (Si y C), y tener así una concentración de defectos puntuales eléctricamente activos muy baja. El interés de la microelectrónica en utilizar GaAs semiaislante, es decir, en el que se han compensado eléctricamente los niveles superficiales, en la fabricación de circuitos integrados, reside en que los perfiles de dopantes introducidos no se distorsionen por

las impurezas contaminantes o defectos puntuales que haya en el cristal y, debido a la alta resistividad, queden aislados los diferentes elementos de un circuito integrado.

El estado donador superficial que origina el Si se compensa eléctricamente añadiendo Cromo a la mezcla de GaAs fundida. El Cr crea un estado aceptor profundo en el GaAs que compensa eléctricamente el nivel donador superficial del Si y por ello se utiliza como dopante en la obtención de material semiaislante. La compensación eléctrica del nivel aceptor superficial asociado al C se produce con un nivel donador profundo asociado a un defecto nativo en GaAs denominado EL2 (8). El defecto de la red responsable del estado EL2 no ha sido identificado aún claramente, pero está asociado a un defecto puntual de antiestructura que está relacionado con las dislocaciones. Holmes y col. (9) han mostrado la dependencia de la resistividad del GaAs con la fracción atómica de As en la mezcla. Se obtiene material semiaislante para fracciones atómicas de As mayores de 0.475 en la composición de la mezcla de GaAs fundido. También muestran la dependencia de la concentración de EL2 con la composición de la mezcla, y se tiene que la concentración de EL2 aumenta cuanto mayor es la fracción de As en la mezcla. Por consiguiente

mezclas ricas en As son adecuadas para obtener material semiaislante.

En el siguiente apartado resumimos brevemente los defectos nativos en el GaAs que juegan un papel importante en las propiedades eléctricas del material, y que su presencia se puede detectar con las técnicas experimentales de caracterización utilizadas en este trabajo.

I-3. Defectos nativos en GaAs

Los defectos presentes en un cristal de GaAs sin tratar se denominan defectos nativos. En cristales crecidos mediante la técnica LEC, estos defectos aparecen incluso cuando durante el proceso de crecimiento del cristal, se controlan cuidadosamente los distintos factores que ayudan a mantener constante la estequiometría de la mezcla de partida.

Los defectos nativos incluyen a los defectos intrínsecos del material (intersticiales de As y de Ga, vacantes y defectos de antiestructura) y a complejos formados por la interacción de estos defectos entre sí o

con impurezas. La existencia de estos defectos afecta, como ya hemos mencionado, a numerosas propiedades físicas del material. La red cristalina se distorsiona alrededor de los defectos puntuales en el semiconductor con lo que resulta la aparición de nuevos estados electrónicos en el intervalo de banda prohibida. Estos estados pueden interaccionar con los portadores libres actuando como centros de dispersión, trampas o centros de recombinación. Su efecto se pone de manifiesto incluso para concentraciones reducidas de defectos comparadas con la concentración de portadores libres. Este es un problema que adquiere cada vez más importancia en la tecnología de la fabricación de dispositivos según aumenta la escala de integración. La identificación y caracterización de defectos cristalinos es por esta razón un aspecto muy importante en la investigación de semiconductores. Bourgoïn y col. (10) hacen una revisión de los defectos nativos en GaAs y de las técnicas experimentales que permiten estudiar los mismos.

a) Defectos puntuales.

Los defectos puntuales intrínsecos que podemos encontrar en el GaAs son, por tanto, vacantes de Ga (V_{Ga}) vacantes de As (V_{As}), intersticiales de Ga (Ga_i)

intersticiales de As (As_i) y defectos de antiestructura en las dos subredes, átomos de As en la subred de Ga (As_{Ga}) y átomos de Ga en la subred de As (Ga_{As}). El defecto nativo dominante en GaAs originado a partir de defectos intrínsecos es el EL2. El nivel asociado a este defecto ha sido detectado mediante técnicas de estudios de niveles profundos en semiconductores, DLTS (11), EPR (12), y actualmente la identificación de la naturaleza del defecto EL2 sigue siendo objeto de estudio.

1) Vacantes

Los cristales de GaAs obtenidos por la técnica LEC suelen contener una concentración elevada de vacantes de galio, V_{Ga} . Esto se deduce a partir del diagrama de fase del GaAs, ya que la composición de la mezcla de GaAs a la temperatura de fusión se desplaza de la estequiometría hacia el lado rico en As durante el proceso de crecimiento. Por tanto, existirá una mayor concentración de intersticiales de As y vacantes de Ga. Las vacantes de As se detectan también en material irradiado con electrones y en material crecido bajo las condiciones de una mezcla rica en Ga.

ii) Intersticiales

Los intersticiales de As, As_i , pueden agregarse entre sí y formar pequeños precipitados de As en el cristal (13). Se han observado imágenes en las que se comprueba la segregación de precipitados de As en las dislocaciones (14) mediante microscopía electrónica de transmisión.

iii) Defectos de antiestructura y EL2

El defecto de antiestructura en material ligeramente rico en As es el (As_{Ga}) que ha sido identificado por técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) (12,15,16). Baemuler y col (17) han estudiado la respuesta de EPR del defecto de antiestructura en GaAs semiaislante sin tratar en función de la frecuencia de excitación llegando a la conclusión de que según las propiedades ópticas y fotoelectrónicas, el As_{Ga} podría ser el defecto EL2. Los estudios de EPR confirman asimismo que el defecto de antiestructura da lugar a un nivel profundo en el intervalo de energía prohibida, que juega un papel importante en el mecanismo de compensación eléctrica del GaAs semiaislante (12). Kaufmann y col (18) han encontrado que el defecto As_{Ga}

está presente en GaAs con resistividad eléctrica elevada tanto sin dopar como dopado. En concreto, en GaAs:Cr semiaislante se han detectado concentraciones de As_{Ga} de hasta $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Por otra parte, la concentración del defecto nativo EL2 aumenta con la fracción de As en la mezcla (9). Este y otros datos experimentales han llevado a la conclusión de que el defecto EL2 está relacionado con el defecto de antiestructura As_{Ga} . Se han sugerido diferentes modelos para la estructura del EL2: defecto de antiestructura de As aislado, As_{Ga} (18,19) complejo $As_{Ga} + V_{As}$ (20), complejo As_{Ga} -vacante de Ga-vacante de As (21) o complejo As_{Ga} -intersticial de As (22,23) según sus propiedades ópticas y eléctricas. Asimismo, se ha estudiado la influencia del nivel de dopado con la concentración de EL2, encontrándose un decrecimiento del mismo a medida que aumenta la concentración de portadores (24).

iv) Defectos relacionados con impurezas.

Los átomos de impurezas en un cristal semiconductor crean nuevos estados electrónicos en el intervalo de energía prohibida. En el GaAs el Teluro es uno de los dopantes típicos para obtener material tipo n. El Te ocupa la posición atómica del As en la red, y da lugar a un

estado electrónico situado 30 meV por debajo de la banda de conducción. Las impurezas de metales de transición suelen crear estados profundos en el intervalo de banda prohibido, y esto puede ser perjudicial para la fabricación de dispositivos. Estos niveles cercanos al centro del ancho de banda actúan como centros muy efectivos de atrapamiento de portadores libres, con lo que el tiempo de vida media de los portadores disminuye.

La presencia del Cr en el GaAs origina un nivel aceptor profundo situado 0.63 eV por debajo de la banda de conducción. Ocupa la posición atómica del Ga, y juega un papel muy importante en la obtención del GaAs semiaislante (25) como ya hemos mencionado.

b) Dislocaciones.

Debido a los gradientes térmicos durante el proceso de crecimiento LEC del GaAs, se producen tensiones elásticas que provocan la aparición de una densidad de dislocaciones relativamente elevada en el material. Las dislocaciones se distribuyen en el GaAs formando redes de dislocaciones reduciendo así la energía elástica del cristal, probablemente debido al fenómeno de poligonización (26). Para disminuir la densidad de

dislocaciones del cristal es preciso reducir los gradientes térmicos aplicados al sistema, es decir, con un proceso de enfriamiento más lento y creciendo lingotes de menor diámetro (7). Asimismo, se requiere que la cámara de crecimiento se mantenga a una temperatura elevada ($>600^{\circ}\text{C}$) para evitar la condensación del vapor de arsénico en las paredes. Si esto sucediera, disminuiría la presión de vapor del As sobre la mezcla y se favorecería la evaporación del As, dando lugar a variaciones en la estequiometría del material crecido y, por lo tanto, aumentaría la densidad de dislocaciones (27).

TABLA I-1

Parámetros físicos del GaAs

Parámetro de red	$a = 5.653 \text{ \AA}$
Anchura del intervalo prohibido	$E_g = 1.42 \text{ eV}$
Densidad del cristal	$\rho_d = 5.317 \text{ g/cm}^3$
Constante dieléctrica	$\epsilon_r = 12.85$
Conductividad térmica	$K_T = 0.55 \text{ W/cmK}$
Capacidad calorífica	$C_p = 0.327 \text{ J/gK}$
Coefficiente de expansión lineal	$\alpha = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Constantes elásticas de 2°orden (10^{10} dyn/cm^2)	$c_{11} = 119$ $c_{12} = 53.8$ $c_{44} = 59.5$

Tabla I-1. Algunos parámetros físicos de interés
del GaAs.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II-1. Materiales utilizados

En la realización del trabajo se han utilizado un total de seis obleas de GaAs, suministradas por Wacker-Chemitronic, de diferentes concentraciones de dopado y resistividades eléctricas. La tabla II-1 muestra un resumen de las características específicas de las muestras estudiadas. Las obleas han sido cortadas de un lingote cilíndrico crecido mediante la técnica LEC con orientación (100) y de 50 mm de diámetro. Una de las caras ha sido pulida mecánica y químicamente hasta obtener una superficie especular, mientras que la cara opuesta sólo ha sido pulida mecánicamente. Todas las medidas y observaciones han sido realizadas sobre la cara especular de las obleas.

Las muestras han sido obtenidas cortando las obleas con una sierra de diamante evitando el dañado mecánico de las mismas. De cada oblea se ha obtenido al menos un conjunto de 10 muestras, de $5 \times 5 \text{ mm}^2$, de un diámetro de la oblea correspondiente a la dirección (110). De esta forma se ha podido estudiar la homogeneidad de las obleas en cuanto a la distribución de defectos se refiere.

A continuación explicamos brevemente las técnicas experimentales utilizadas para el estudio del GaAs.

II-2. Cátodoluminiscencia infrarroja (CL IR) en el microscopio electrónico de barrido

La cátodoluminiscencia (CL) es un fenómeno físico que consiste en la emisión en forma de radiación de un material como consecuencia de la excitación con electrones. En el microscopio electrónico de barrido (MEB) el haz de electrones se emplea como sonda, éste genera pares electrón-hueco en el material que finalmente se recombinan dando lugar a la emisión de luz. La energía de la radiación emitida es normalmente del orden del intervalo de banda prohibida (E_g) de los semiconductores u otro valor inferior y en particular para el GaAs corresponde a radiación en el infrarrojo cercano. Los fotones de energía mayor serán de $E_g = 1.42 \text{ eV}$ y $\lambda = 0.87 \mu\text{m}$ a temperatura ambiente.

Revisiones sobre la técnica de CL en semiconductores se encuentran en las referencias (28, 29, 30).

II-2.1. Contraste de CL en semiconductores

En los semiconductores la luz es emitida como resultado de la transición electrónica entre niveles de energía. Se denomina CL intrínseca o fundamental a la CL emitida como consecuencia de la recombinación de electrones y huecos a través de la banda prohibida del semiconductor ($h\nu \approx E_g$). Esta emisión es característica de cada material.

En semiconductores de intervalo prohibido directo (GaAs, InP), la transición electrónica puede tener lugar produciendo un fotón. Mientras que en semiconductores cuyo intervalo de banda prohibida es de tipo indirecto, (Si, Ge, GaP), para que se conserve tanto la energía como el momento se necesita la participación de un fonón de la red en la transición. La probabilidad de este suceso es más baja, de modo significativo, comparada con una transición directa. Por lo tanto, la emisión fundamental de CL en semiconductores de intervalo prohibido indirecto es más débil que en aquellos de intervalo directo. La recombinación radiativa de un electrón y un hueco en el semiconductor puede producirse a través de estados electrónicos en el ancho de banda prohibida debidos a la

presencia de impurezas o defectos en el material. Por otra parte, el proceso Auger de transferencia de energía o la emisión múltiple de fonones son recombinaciones no radiativas.

Los estados electrónicos que existen en el intervalo de banda prohibida están caracterizados por una probabilidad de recombinación $R = 1/\tau$, donde τ es el tiempo de vida media de portadores minoritarios. En el material puede haber estados con una cierta probabilidad de recombinación radiativa $R_{rr} = 1/\tau_{rr}$ y estados con una cierta probabilidad de recombinación no radiativa $R_{nr} = 1/\tau_{nr}$ que dan lugar a procesos competitivos en la emisión de CL. La eficiencia luminosa será proporcional a $\eta = R_{rr}/R = \tau/\tau_{rr}$. La intensidad de la CL y la posición de los máximos correspondientes a las bandas de emisión dependen fuertemente de la temperatura. En primer lugar, como la estructura de bandas es función del espaciado de la red, una dilatación de la misma conduce a una modificación de la energía de las bandas. En segundo lugar debido a las interacciones electrón-fonón en la red (31).

Ya hemos mencionado que los defectos puntuales, al distorsionar la estructura cristalina y por tanto la distribución de carga en el cristal, conducen a la

aparición de estados electrónicos localizados en el intervalo de banda prohibida. Estos estados modifican el tiempo de vida media de los portadores minoritarios. En las imágenes de CL de semiconductores, el contraste es debido a la variación de las probabilidades de recombinación R_{nr} y R_{rr} en irregularidades del cristal. Las dislocaciones crean niveles superficiales en el intervalo prohibido debido a campos de deformación elástica y niveles profundos asociados con los enlaces sueltos que ocasionan. La presencia de estos estados profundos resultará en un atrapamiento de carga que conduce a la formación de barreras de potencial en el defecto, de modo análogo a como ocurre con las fronteras de grano en los semiconductores. En general, las dislocaciones dan lugar a puntos oscuros en las imágenes de CL obtenidas con la emisión fundamental. El contraste observado de punto oscuro rodeado por un halo brillante de las dislocaciones en materiales III-V (GaP, GaAs), se debe a la interacción de defectos puntuales y/o impurezas con la dislocación, provocando una zona libre de defectos puntuales que rodea la dislocación, dando lugar al punto oscuro (núcleo de la dislocación) y halo brillante (zona "desnuda" de defectos puntuales) (28). Por lo tanto, mediante la técnica de CL se puede estudiar la distribución de defectos en un cristal con una resolución

espacial relativamente alta. Esta depende de la longitud de difusión de portadores minoritarios y del volumen de interacción del haz en el semiconductor.

II-2.2. Dispositivo experimental

El sistema de catodoluminiscencia infrarroja (CL IR) se ha adaptado a un microscopio de barrido convencional, como se muestra en la figura II-1. En la realización de este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos, un Cambridge S4-10 y un Hitachi S-2500. El microscopio Cambridge dispone de un portamuestras de enfriamiento con nitrógeno líquido para poder trabajar a temperaturas inferiores a la de ambiente.

Los fotones emitidos por la muestra como consecuencia del bombardeo del haz de electrones son recogidos a través de una lente óptica de vidrio que focaliza dicha emisión en una ventana de vidrio de la cámara, y así poder extraer del MEB la radiación emitida. Dicha radiación se utiliza para obtener imágenes o espectros de CL.

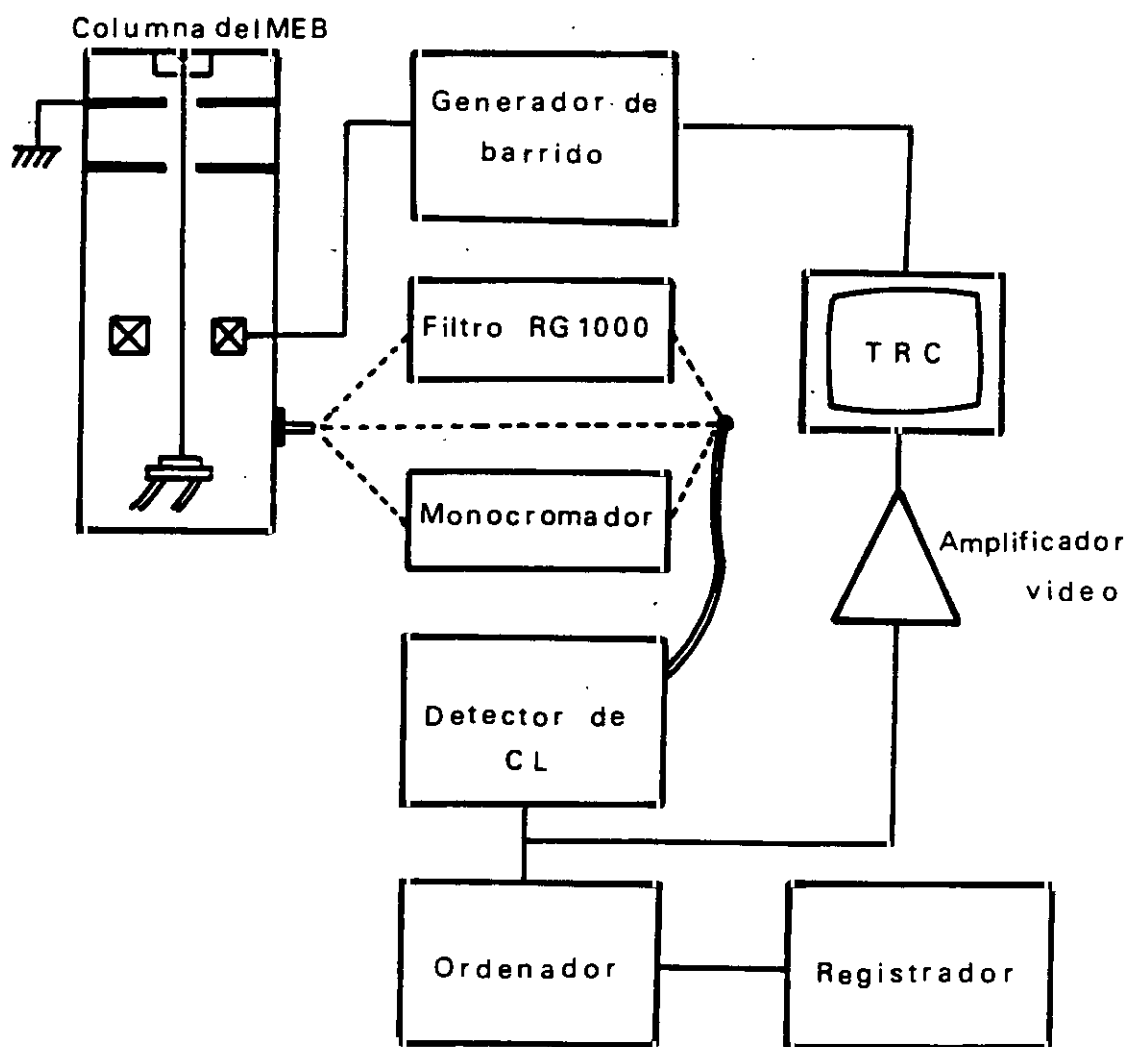


Figura II-1. Sistema experimental de catodoluminiscencia infrarroja (CL-IR) representado por un diagrama de bloques.

a) Obtención de imágenes de CL.

La luz emitida por la muestra es focalizada por la lente óptica en una guía de luz que la conduce al detector de CL. Durante la realización del trabajo hemos utilizado dos tipos de detectores: un fotomultiplicador S20 y un detector de Germanio, North Coast EO 817. Ambos transforman la luz incidente en una señal eléctrica que es llevada a un amplificador de video. La señal ya amplificada da lugar a la imagen de CL en la pantalla del tubo de rayos catódicos del microscopio.

El fotomultiplicador es sensible a radiación con longitud de onda en el rango de 300 a 900 nm. Lo hemos utilizado para obtener imágenes con la luz emitida de la recombinación del borde de banda o emisión fundamental.

El detector de Ge consiste en un diodo P^+IN^+ fabricado sobre cristal de germanio de alta pureza. La respuesta espectral abarca la región de 0.8 a 1.8 μm . La temperatura de trabajo del detector es 77 K, por lo que se precisa enfriarlo previamente mediante nitrógeno líquido. El detector tiene un tiempo de respuesta entre 0.1 y 1.0 ms, por lo que es necesario barrer lentamente el haz de electrones sobre la muestra para obtener una buena

calidad en la imagen de CL.

Se ha utilizado un filtro de vidrio RG-1000 transparente a radiación con longitud de onda por encima de 1 μm . Esto nos ha permitido estudiar las imágenes correspondientes a la emisión infrarroja del GaAs, eliminando la emisión fundamental ($\approx 850 \text{ nm}$).

b) Obtención de espectros de CL.

Para el análisis espectral de la CL se ha interpuesto entre la guía de luz y el detector de CL un monocromador Oriel 78215. El monocromador está provisto de dos redes de difracción, una para el rango de 300 a 1000 nm (1200 líneas/mm) y otra para el rango de 600 a 2000 nm (600 líneas/mm). El sistema para la obtención de espectros se completa con un motor de pasos y una tarjeta de adquisición de datos conectada a un ordenador personal. Desde el ordenador se puede controlar la velocidad de barrido del monocromador y el número de medidas efectuadas por cada longitud de onda. Esto permite eliminar ruido en los espectros al promediar las medidas de cada longitud de onda. Los datos quedan almacenados en el ordenador y se registran posteriormente en una impresora o en un plotter.

También se han podido obtener imágenes de CL monocromáticas con la emisión correspondiente a una longitud de onda que se selecciona con el monocromador. Desde el detector de CL se lleva entonces la señal al amplificador de video y se obtiene la imagen monocromática en la pantalla del microscopio.

Debido a la transmitancia de los distintos componentes ópticos del sistema experimental de CL (lente, ventana, guía de luz y detector), el sistema se ha calibrado con una lámpara de espectro conocido en el rango de longitud de onda utilizado. Los espectros de CL que se presentan en esta Memoria han sido corregidos de acuerdo con esta calibración.

II-3. Microscopía electroacústica de barrido

La microscopía electroacústica de barrido es una técnica introducida en 1980 (32,33) como una variante de la microscopía acústica de barrido convencional (MAB). Se utiliza un haz de electrones modulado para generar ondas acústicas en el material en una región cercana al punto de incidencia del haz.

Las técnicas de microscopía acústica están basadas en la fuerte dependencia de la generación y propagación de las ondas acústicas con las propiedades elásticas y térmicas del material. Asimismo, se han desarrollado la microscopía fotoacústica de barrido (MPAB) y la microscopía electroacústica de barrido (MEAB) en las que también intervienen las propiedades electrónicas y magnéticas. La ventaja principal que presentan estas técnicas es el ser no destructivas y ofrecer un amplio espectro de parámetros físicos a estudiar.

En la MAB convencional se utiliza una onda de ultrasonido como sonda enfocada sobre la superficie de la muestra, y se puede analizar tanto la onda acústica transmitida como la reflejada por el material. Esta técnica puede aplicarse a una gran variedad de materiales para estudiar la estructura cristalina, fronteras de grano, imágenes de defectos subsuperficiales, etc, sin necesidad de atacar el material.

La MPAB utiliza un haz láser modulado que recorre la superficie de la muestra. La modulación de un haz láser puede efectuarse mediante un sistema mecánico de corte o mediante un modulador acusto-óptico, entre otros. El

mecanismo principal en la generación de la señal fotoacústica es la producción de ondas térmicas debido al calentamiento periódico de la muestra por el láser. Estas ondas se convierten en ondas acústicas por medio del coeficiente de dilatación térmica del material (34). En general, el calentamiento de la muestra conduce a cambios en las propiedades físicas de la muestra y en el medio que la rodea (éste puede ser líquido o gas). Basándose en este hecho se han desarrollado distintas técnicas de detección de la señal fotoacústica. La célula convencional fotoacústica consiste en un sistema que contiene a la muestra y un cierto volumen de un gas en íntimo contacto con ella, que se utiliza como medio transductor para detectar el calentamiento periódico de la muestra. Así pueden medirse variaciones de parámetros tales como desplazamientos superficiales de la muestra o cambios en el índice de refracción tanto de la muestra como del gas (35). Otra técnica común consiste en utilizar un cristal piezoeléctrico en contacto con la muestra para detectar la onda acústica producida por el láser. Este procedimiento se puede usar en el estudio de láminas delgadas, por ejemplo, mediante la evaporación de la capa delgada sobre un sustrato piezoeléctrico (36).

La MEAB es un modo de operación del MEB en el que se utilizan unas placas deflectoras que modulan el haz de electrones. Debido a la deposición periódica de energía se producen ondas acústicas en el material que son recogidas en un transductor situado en la parte inferior de la muestra. La señal así detectada se utiliza para formar una imagen con el sistema de barrido del microscopio. En este caso, hay que tener en cuenta la interacción del haz de electrones con la muestra en la generación de la señal acústica. Se han propuesto algunos modelos para la interpretación de las imágenes de MEAB según el material (37,38,39). Sin embargo, debido a la complejidad de la MEAB en cuanto a la generación de la señal electroacústica se refiere, el campo de la investigación en los distintos mecanismos está abierto y aún quedan muchas cuestiones sin resolver. En este trabajo hemos estudiado arseniuro de galio tanto semiconductor como semiaislante con esta técnica, y hemos podido profundizar en los mecanismos de generación de la señal electroacústica en semiconductores III-V.

II-3.1. Generación de la señal electroacústica en semiconductores

Antes de particularizar al caso de los semiconductores, repasaremos brevemente el modelo de onda térmica o mecanismo de acoplamiento térmico en la generación de la señal electroacústica.

El haz de electrones modulado provoca un calentamiento periódico en el material que da lugar a una onda térmica. Esta onda se transforma en una onda elástica de la misma longitud de onda que la onda térmica por medio del coeficiente de dilatación lineal del material. La longitud de onda de la onda térmica, d_t , da idea del volumen a partir del cual se obtiene la señal acústica y es proporcional a la raíz cuadrada del inverso de la frecuencia de modulación del haz (40,41). Este es un parámetro a tener en cuenta en la resolución que se puede conseguir con esta técnica, junto con el diámetro del haz de electrones, d_o , y el radio del volumen de interacción del haz de electrones en la muestra, d_s . La longitud de difusión térmica viene dada por:

$$d_t = \left(\frac{2 K}{C \omega} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

donde K es la conductividad térmica, C la capacidad calorífica y ω la frecuencia angular de modulación del haz. La distancia de penetración de los electrones en el material está relacionada con el potencial acelerador por:

$$d_s = \frac{E^{1.43}}{10 \rho_d} \quad (\mu\text{m}) \quad (2.2)$$

donde E es la energía del haz de electrones en keV y ρ_d es la densidad del material en g.cm^{-3} .

Por tanto el diámetro efectivo del volumen en el que se genera la señal acústica viene dado por:

$$D = (d_o^2 + d_s^2 + d_t^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

En los metales se ha observado que de acuerdo con las ecs. (2.1) y (2.3) efectivamente la resolución se mejora notablemente con el aumento de la frecuencia de modulación, y que la longitud de onda térmica es la que controla fundamentalmente el parámetro D . Kultscher y col (37) y Davies (42) han comprobado este comportamiento en aleaciones de CuZnAl. Sin embargo, en semiconductores como el InP, por ejemplo, no se produce ningún cambio en la resolución de las imágenes electroacústicas al modificar

la frecuencia de modulación (37), lo que se interpreta como una indicación de que en estos materiales la señal acústica no proviene solamente de una onda térmica.

En efecto, en los semiconductores, el haz de electrones no sólo provoca un calentamiento en la superficie, sino que también produce un exceso de carga (n) con una distribución inhomogénea en el volumen de disipación. A este exceso de carga contribuyen tanto la distribución local de electrones absorbidos (n_a) como la generación de pares electrón-hueco en el semiconductor (n_e, n_p). En general, la conversión de la energía en una fuente de calor está controlada en un semiconductor, por parámetros característicos de procesos de transporte como son el tiempo de vida media, la longitud de difusión y la velocidad de recombinación en la superficie del material (43). Por tanto, la aparición de un exceso de carga en el volumen de disipación de energía implica nuevos mecanismos de generación de la señal electroacústica.

1) Acoplamiento piezoeléctrico

Los semiconductores III-V presentan propiedades piezoeléctricas, como ya hemos mencionado en el capítulo anterior. En este tipo de materiales la onda acústica

puede producirse como consecuencia del acoplamiento piezoeléctrico entre el semiconductor y el campo eléctrico inhomogéneo debido al haz de electrones (37).

La concentración de los portadores generados en exceso $n_{e,p}$ viene dada por:

$$n_{e,p} = g(r) \tau_{e,p} \quad (2.4)$$

donde $g(r)$ es la velocidad de generación de portadores en exceso, que depende de las propiedades del material, parámetros del haz y distancia al punto de incidencia del haz. τ_e y τ_p son los tiempos de vida media de electrones y huecos respectivamente. Los portadores en exceso se difunden del lugar de generación debido al gradiente de concentración. Debido a los diferentes tiempos de vida media de los portadores mayoritarios y minoritarios se crea una región de carga espacial $\rho(r)$ que puede expresarse como:

$$\rho(r) = -q(n_e(r) - n_p(r)) = -q g(r)(\tau_e - \tau_p) \quad (2.5)$$

siendo q la unidad de carga elemental. Esta distribución de carga crea un campo eléctrico $E(r)$,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \rho(\mathbf{r}') \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r' \quad (2.6)$$

Este campo eléctrico provoca unos desplazamientos elásticos en un semiconductor piezoelectrico que dan lugar a la señal electroacústica.

En un modelo unidimensional la tensión resultante debido al campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ es:

$$\sigma = c s - e E \quad (2.7)$$

donde c es el coeficiente de rigidez elástica, s la deformación y e la constante piezoelectrica. La ecuación de movimiento vendrá dada por:

$$\rho_d \frac{\delta^2 u}{\delta t^2} = \frac{\delta \sigma}{\delta z} \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta (2.7) y que la deformación elástica se relaciona con el desplazamiento elemental $u(z,t)$ por medio de $s = \delta u / \delta z$, (2.8) se transforma en:

$$\frac{\delta^2 u}{\delta t^2} = v^2 \frac{\delta^2 u}{\delta z^2} - \frac{e}{\rho_d} \frac{\delta E}{\delta z} \quad (2.9)$$

donde v es la velocidad longitudinal del sonido en el semiconductor.

La señal electroacústica estará fuertemente afectada por las propiedades de los portadores en exceso, tales como la longitud de difusión y el tiempo de vida media. Asimismo, cualquier campo eléctrico que ya estuviera presente en la muestra afectará a la distribución de carga, por ejemplo la presencia de una unión p-n.

Según este modelo unidimensional (37) no se espera dependencia de la resolución espacial con la frecuencia, sino con el volumen de disipación de energía modificado por la longitud de difusión de portadores.

ii) Acoplamiento electrostrictivo o de exceso de portadores

Este modelo supone que la onda acústica se produce directamente por los portadores en exceso debido a la modificación que éstos provocan en el tensor permitividad eléctrica del semiconductor, en cuanto que es dependiente de la deformación elástica. Por tanto, la inyección de

portadores libres conduce a una deformación mecánica local del semiconductor.

Debido al campo eléctrico que crea el haz de electrones se produce un cambio de la energía libre del mismo. Siguiendo el tratamiento termodinámico del modelo (44) y teniendo en cuenta la dependencia de la permitividad eléctrica ϵ con la deformación s ,

$$\epsilon = \epsilon_0 + a s \quad (2.10)$$

la ecuación final de movimiento que se obtiene es:

$$\frac{\delta^2 u}{\delta t^2} = v^2 \frac{\delta^2 u}{\delta z^2} + \frac{\epsilon_0 - a}{8 \pi \rho_d} \frac{\delta E^2}{\delta z} \quad (2.11)$$

Una diferencia clara entre este tipo de acoplamiento y el piezoeléctrico es que la señal acústica depende, en principio, del cuadrado del campo eléctrico. Esto implica una no linealidad en el mecanismo de generación de la señal electroacústica (45).

La teoría predice una resolución espacial similar a la obtenida mediante el modelo de acoplamiento piezoeléctrico.

El acoplamiento por exceso de portadores es intrínsecamente no lineal. Sin embargo, el comportamiento no lineal no tiene lugar solamente en este mecanismo, ya que cuando se tiene una señal acústica débil, y se aumenta el nivel de excitación (elevando la corriente del haz), puede aparecer una no linealidad debido a una producción no uniforme de calor en el volumen de disipación de energía o a no linealidades en el coeficiente de dilatación térmica.

Stearns y Kino (46) han realizado un estudio del mecanismo de la generación de la señal fotoacústica en semiconductores. Muestran que la deformación mecánica periódica inducida por las fluctuaciones en la densidad de portadores fotogenerados en un semiconductor tipo diamante es:

$$S_{ij}^{el} = \frac{1}{3} \left(\frac{d E_g}{d P} \right) \Delta n \delta_{ij} \quad (2.12)$$

siendo E_g , la energía del intervalo prohibido, P la presión y Δn el número de pares electrón-hueco fotogenerados. Esta deformación electrónica puede compararse con la deformación térmica que proviene del calentamiento del semiconductor

$$S_{ij}^{th} = \alpha \vartheta \delta_{ij} \quad (2.13)$$

donde α es el coeficiente lineal de dilatación térmica y ϑ la fluctuación de temperatura en el semiconductor. Particularizando al caso del Si concluyen que la contribución de la deformación electrónica a la señal total fotoacústica es aproximadamente 2.6 veces la de la deformación térmica. Esto pone de manifiesto la importancia del factor exceso de portadores en semiconductores.

Una vez presentados los mecanismos de formación de la señal electroacústica (EA), describiremos brevemente los posibles orígenes del contraste en las imágenes EA. La interpretación de las imágenes obtenidas con MEAB en semiconductores presenta cierta complejidad con respecto a otro grupo de materiales, los metales por ejemplo, debido a los distintos mecanismos que pueden contribuir a la señal EA. En general, el contraste en las imágenes EA vendrá dado por las variaciones locales de las propiedades físicas que intervienen en la generación de la señal EA.

Según el acoplamiento térmico, las inhomogeneidades en las propiedades térmicas de la muestra tales como el coeficiente de dilatación térmica α y la conductividad térmica K , afectarán a la distribución de temperatura en el material y darán lugar a un contraste en las imágenes electroacústicas. Por ejemplo, los contactos metálicos en los dispositivos electrónicos presentan un fuerte contraste entre el metal y el semiconductor (47).

Las fronteras de grano y las maclas en los semiconductores III-V provocan asimismo un contraste en las imágenes EA. Debido a las propiedades piezoeléctricas de estos materiales, la generación de la señal acústica puede ser modificada en regiones con orientaciones cristalográficas diferentes. Domínguez-Adame y Piqueras (48) han comprobado este efecto en observaciones de maclas y fronteras de grano en InP y GaP policristalinos mediante MEAB.

El origen del contraste en algunas imágenes EA puede deberse a la presencia de campos eléctricos locales con una distribución espacial inhomogénea en el semiconductor. Estos campos eléctricos pueden ser inducidos por regiones en las que exista una densidad de carga espacial en exceso. En estos casos, algunos aspectos

de las imágenes EA aparecen en imágenes de EBIC (corriente inducida por el haz de electrones) y de CL, lo que permite una complementariedad entre estas técnicas en la caracterización de semiconductores.

El contraste asociado a cambios en la topografía de la muestra es muy débil, ya que la generación de la señal acústica depende principalmente de cómo se absorba la energía del haz de electrones en el volumen de disipación y los cambios en la absorción de energía debidos a la topografía de la superficie proporcionan variaciones débiles de la señal EA. Esto hace que no sea necesaria una preparación muy elaborada de la muestra. La penetración del haz de electrones en el material permite obtener información de capas subsuperficiales en dispositivos electrónicos, proveniente de inhomogeneidades en las mismas, aunque la muestra presente una estructura superficial complicada.

Se puede concluir que existe una gran variedad de parámetros que pueden dar lugar a contraste en las imágenes EA debido a la diversidad de mecanismos en la generación de la señal electroacústica.

II-3.2. Dispositivo experimental

El modo electroacústico ha sido adaptado al microscopio electrónico de barrido Cambridge S4-10. La figura II-2 muestra el dispositivo experimental de forma esquemática, mediante un diagrama de bloques. Las innovaciones fundamentales para poder operar en el modo electroacústico en el MEB son:

- a) Sistema de modulación del haz de electrones.
- b) Sistema de detección y amplificación de la señal electroacústica.

Asimismo, describiremos algunos aspectos a tener en cuenta en el modo de operación de la MEAB.

a) Sistema de modulación. Básicamente consiste en unas placas paralelas y en un generador de funciones que suministra una señal de forma de onda cuadrada a las placas. En la figura II-3 se muestra un dibujo esquemático del sistema de modulación (49). Las placas deflectoras están situadas en la columna del microscopio antes de las lentes condensadoras. Es importante que la onda cuadrada que alimenta las placas tenga un tiempo de caída lo más pequeño posible (del orden de decenas de ns), para evitar un deterioro de las características del haz de electrones, lo que implica un empeoramiento de la imagen obtenida.

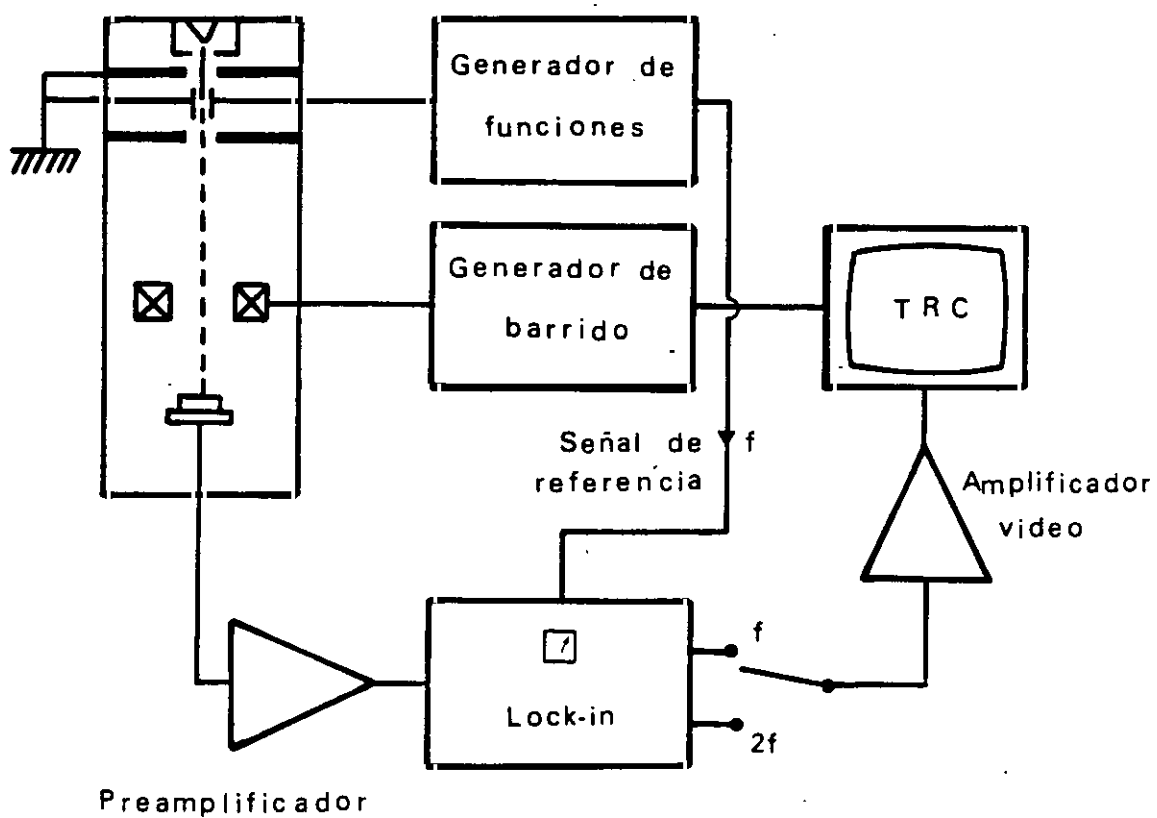


Figura II-2. Sistema experimental de microscopía electroacústica de barrido (MEAB) representado por un diagrama de bloques.

El rango de frecuencias en que hemos trabajado es de 10-240 kHz. Para una frecuencia de 200 kHz, por ejemplo, la longitud de difusión térmica predicha por la ecuación (2.1) en el GaAs con los parámetros de la tabla I-1 varía en este intervalo de frecuencias entre $\approx 30 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$. La penetración del haz de electrones para 30 kV de potencial acelerador d_s es $\approx 2 \mu\text{m}$, por lo tanto observamos que en dicho rango de frecuencias el parámetro que controlaría la resolución espacial sería la longitud de difusión térmica. Si suponemos un acoplamiento térmico en el mecanismo de generación de la señal EA, a bajas frecuencias habría una pérdida apreciable en la resolución espacial. Sin embargo, en las imágenes obtenidas en el GaAs se consigue una resolución del orden de $1-2 \mu\text{m}$ en el rango de frecuencias citado, con lo que no es necesario trabajar con frecuencias de modulación superiores (rango de MHz) para disminuir la d_t . Ya hemos mencionado la presencia de otros mecanismos responsables de la generación de ondas acústicas en semiconductores.

b) Sistema de detección y amplificación de la señal electroacústica. Una vez generada, la onda acústica se propaga a través de la muestra y allí es recogida por un transductor que debe hacer un buen contacto mecánico con la misma. Las ondas acústicas tienen una longitud de onda

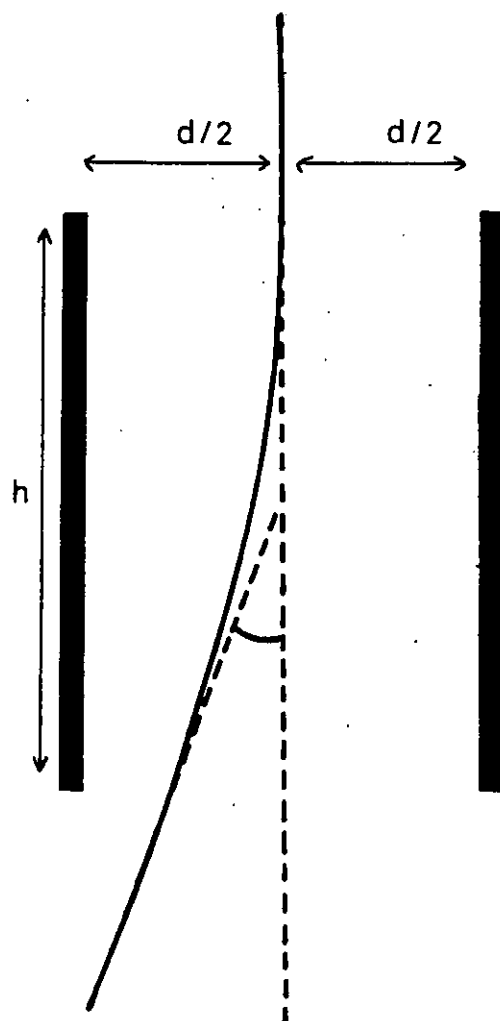


Figura II-3. Esquema del sistema de modulación del haz de electrones.

de varios milímetros, y en nuestro caso, las muestras son de unas 450 μm de espesor, por lo que no se produce pérdida en la magnitud apreciable ni la propagación de las ondas acústicas origina nuevas formas de contraste en las imágenes EA. Puede decirse que estas ondas son meros portadores de la información obtenida en el volumen de generación de la señal EA.

La figura II-4 ilustra el sistema compuesto muestra-transductor que se ha diseñado para operar en el modo EA. El transductor es una cerámica PZT de unos 10 mm de espesor. En la realización del trabajo hemos utilizado dos transductores, de 10 y 30 mm de diámetro respectivamente. Con el de menor tamaño sólo es posible la observación de una muestra en el MEB, mientras que el mayor permite el estudio de varias muestras en condiciones idénticas de operación. Una cara del transductor está en contacto con la muestra y en la cara opuesta un electrodo recoge la señal eléctrica que es extraída del microscopio y conducida al sistema de amplificación.

La señal EA inicial es débil, por lo que es necesario tomar precauciones con los contactos eléctricos en el montaje muestra-transductor para asegurar el aislamiento eléctrico, ya que cualquier campo eléctrico

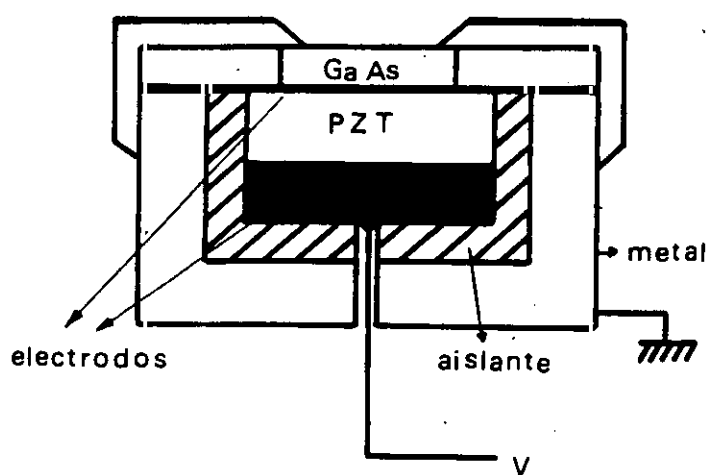


Figura II-4. Sección transversal del portamuestras para el modo electroacústico en el MEB.

local puede enmascarar la señal. La verdadera señal EA se obtiene cuando se mide la diferencia de potencial entre las dos superficies del transductor, por lo que la intercara muestra-transductor debe estar a un potencial de tierra. Por el contrario, si dicha intercara se deja a un potencial flotante, la señal que se obtiene tiene otras contribuciones además de la electroacústica (señal EBIV, voltaje inducido por el haz de electrones). En la discusión de los resultados de MEAB explicaremos con más detalle los diferentes modos de conexión eléctrica.

La señal del transductor es conducida a un preamplificador de banda ancha y bajo ruido (Ithaco 1201) y de éste al amplificador principal *lock-in* (Ithaco 393), cuya frecuencia de referencia es la derivada del sistema de modulación. Una vez amplificada, la señal es conducida a un amplificador de video (Tektronix AM 502) para después obtener la imagen electroacústica en la pantalla del microscopio de barrido.

En el modo de operación EA es necesario comprobar que se ha conseguido un buen "corte" del haz de electrones una vez enfocado sobre la muestra. Ya que al enfocar el haz después de modularlo puede distorsionarse apreciablemente con lo que no se produciría una deposición

periódica de carga sobre el material. La muestra puede ir sencillamente colocada sobre el transductor y sujeta por un soporte, o bien pegada con pintura de plata para asegurar el contacto tanto mecánico como eléctrico. Para cada configuración muestra-transductor, en general se tiene un determinado espectro de frecuencias de resonancia y se elige normalmente una de las resonancias para obtener las imágenes de MEAB. Este espectro de resonancias es irreproducible con el intercambio de muestra, por este motivo hemos utilizado también un transductor que permite observar varias muestras para una configuración concreta.

Debido a la baja intensidad de la señal EA, son necesarias corrientes de haz elevadas, del orden de μA , lo que implica una degradación del tamaño del haz al incidir en la muestra, que repercute en la resolución espacial. Asimismo, pueden aparecer fenómenos de carga en material aislante, ésto es fácilmente evitable depositando una película de carbono sobre la muestra y conectándola a tierra.

Se requiere un tiempo relativamente grande en obtener una micrografía de MEAB(\approx 15 minutos), debido a que el amplificador opera con un tiempo de respuesta del orden de milisegundos. Por lo tanto, es necesario un

barrido lento para conseguir una buena calidad de imagen. Las micrografías de MEAB presentadas en este trabajo han sido realizadas con un tiempo de 1 segundo por línea de barrido. El amplificador *lock-in* con que hemos trabajado cuenta con la posibilidad de amplificar la fase de la señal acústica que recibe, por lo que se puede obtener una imagen con el desfase de la onda acústica que genera la muestra. Asimismo, es posible sincronizar el *lock-in* con el segundo armónico de la frecuencia de referencia (modo no lineal de observación). Se pueden conseguir intensidades de señal no lineal ($2f$) de hasta el 50 % de la señal fundamental (f), cuando en el origen de la señal EA interviene un mecanismo no lineal (42). Sin embargo, en el caso de fenómenos lineales se obtiene una señal a $2f$ con un nivel bajo de intensidad y con bastante ruido.

II-4. Espectroscopia de aniquilación de positrones

La técnica de aniquilación de positrones es relativamente reciente en su aplicación a los semiconductores y más concretamente en los semiconductores compuestos III-V (50). Está muy desarrollada en el estudio de metales y demostrada su gran potencia para determinar

estados de vacantes, su naturaleza y concentración en una muestra.

Se utiliza una solución de NaCl que contiene ^{22}Na radioactivo evaporada sobre una lámina delgada de níquel (1.2 mg cm^{-3}) como fuente de positrones de $10 \mu\text{Ci}$. Para realizar el experimento se forma un "sandwich" con dos muestras del material a estudiar y la fuente de positrones. Los positrones se difunden en la muestra y se aniquilan con electrones del sólido. El tiempo de vida del positrón se determina mediante el retraso entre la creación del rayo γ (1.28 MeV) (emisión del positrón) y la aparición de los dos γ de aniquilación (fig. II-5).

La velocidad de aniquilación de los positrones, λ , inversa del tiempo de vida τ , $\lambda = 1/\tau$ es proporcional a la densidad electrónica en el material. Por tanto, si la densidad electrónica disminuye, el tiempo de vida del positrón aumenta. Esto es por lo que se utiliza para la detección de vacantes en un sólido, ya que alrededor de una vacante la densidad electrónica disminuye y por tanto se obtiene un tiempo de vida mayor.

Las medidas de los tiempos de vida de los positrones en el GaAs han sido efectuadas con un sistema

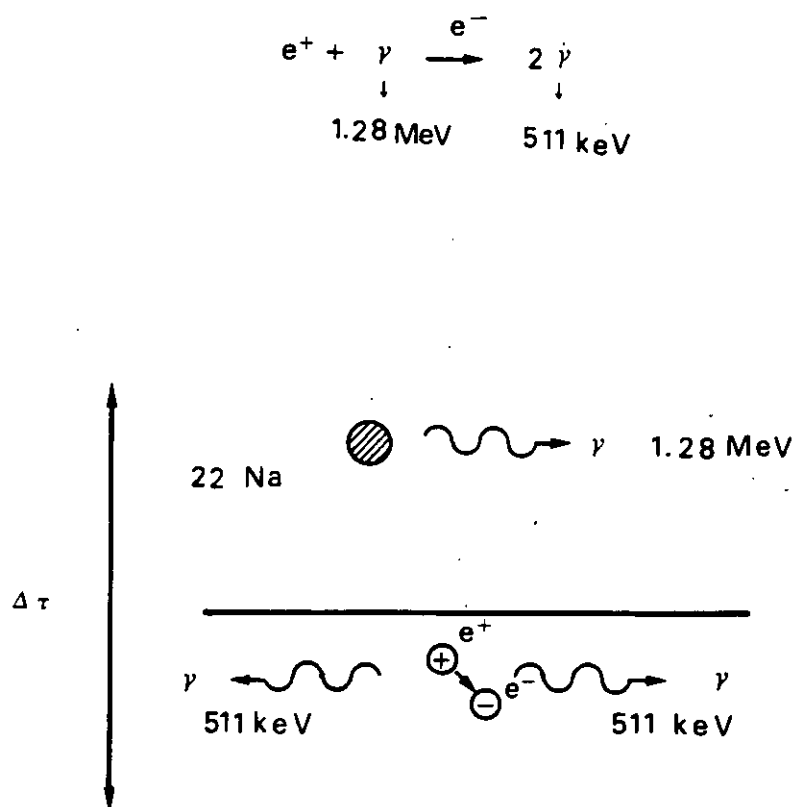


Figura II-5. Esquema del proceso de aniquilación de positrones en un sólido.

de coincidencia convencional con una resolución de 320 ps (FWHM). El espectro de vidas medias que se obtiene de un experimento de aniquilación de positrones es del tipo:

$$F(t) = \sum_i I_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2.14)$$

que para el modelo de una trampa es de la forma:

$$F(t) = I_b e^{-t/\tau_b} + I_d e^{-t/\tau_d} \quad (2.15)$$

donde el subíndice b indica la aniquilación en el material libre de defectos y d aniquilación en el defecto. I_d aporta información acerca de la concentración del defecto y τ_d acerca de la naturaleza del mismo.

En los semiconductores, las vacantes pueden encontrarse cargadas positiva, negativamente o neutras, dependiendo del nivel de Fermi. Un defecto cargado positivamente no puede actuar de trampa de positrones y se han encontrado diferentes tiempos de vida para diferentes estados de carga de un mismo tipo de vacante. En semiconductores compuestos como el GaAs, existen diferentes tipos de defectos que disminuyen la densidad electrónica localmente y están asociados con potenciales de Coulomb que atraen a los positrones como V_{As} , V_{Ga} ,

V_{As} , V_{Ga} , As_{Ga} y asimismo complejos vacante-defecto de antiestructura e impurezas-vacante.

El resultado de los experimentos de aniquilación de positrones en GaAs sin tratar depende del tipo de conducción que éste presente. En GaAs semiaislante y tipo p se han encontrado valores del tiempo de vida de los positrones de 230 ps, mientras que en GaAs tipo n dopado con Si, Sn, Se ó Te se han medido tiempos de vida mayores (en torno a 250 ps). Esto indica que en GaAs semiaislante y tipo p están ausentes vacantes con estado de carga negativo o neutro, se podrían excluir por tanto las vacantes de Ga (que son negativas), pero no se puede concluir nada acerca de las vacantes de As, que en estas muestras son positivas. El defecto dominante en muestras semiaislantes EL2 está asociado a defectos de antiestructura, simples o formando complejos con intersticiales. En cualquier caso los centros EL2 no actúan como trampas de positrones al encontrarse cargados positivamente y ser de tipo intersticial (51). En GaAs tipo n, las vacantes poseen un estado de carga negativo o neutro, con lo que originan pozos de atrapamiento de positrones y conlleva un incremento en el tiempo de vida de los mismos. Las dislocaciones en un semiconductor también pueden dar lugar a la aparición de espacios

abiertos en el material, esto es, regiones donde la densidad electrónica en el cristal es menor y por tanto contribuir al aumento del tiempo de vida de los positrones.

La sensibilidad de la técnica de la EAP permite detectar vacantes que estén presentes en el material con concentraciones relativas entre 10^{-6} y 10^{-4} (52). Asimismo pueden obtenerse componentes en el espectro de aniquilación debidas a dislocaciones cuando la densidad de las mismas sobrepasa los 10^6 cm^{-2} . En el estudio de obleas de semiconductores crecidas por la técnica LEC la densidad de dislocaciones es menor que el límite de detección de la EAP, por lo que no es de esperar contribuciones debidas a las dislocaciones en el espectro de aniquilación de positrones.

En los metales los modelos teóricos están más desarrollados y es posible una distinción entre monovacantes, divacantes y complejos entre ellas a partir de los espectros obtenidos. En los semiconductores la teoría para el modelo de atrapamiento de positrones se encuentra en un estadio inicial, lo que contribuye a la complejidad del análisis de los espectros de aniquilación obtenidos.

TABLA II-1

<u>Oblea de GaAs</u>	<u>Dopante</u>	<u>Concentración</u> (At. cm ⁻³)	<u>Carácter</u>
N1	Te	1.5×10^{17}	tipo n
N1	Te	4.5×10^{17}	tipo n
N3	Te	1.5×10^{18}	tipo n
S1	sin dopar	-	$\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$
S2	Cr	5×10^{15}	$\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$
S3	Cr	5×10^{16}	$\rho \geq 10^8 \Omega\text{cm}$

Diámetro de las obleas	50 mm
Orientación cristalográfica	(100)
Espesor	350 μm

Tabla II-1. Características específicas de las obleas analizadas.

III. NATURALEZA Y DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN
OBLEAS DE GaAs:Te. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo presentamos los resultados experimentales obtenidos en el estudio del arseniuro de galio dopado con telurio, GaAs:Te. Hemos fijado nuestra atención en la distribución de los defectos existentes en las obleas. Para ello hemos utilizado las técnicas derivadas del MEB descritas en el capítulo II. En primer lugar exponemos los resultados obtenidos para una oblea de GaAs moderadamente dopada, las bandas de emisión de CL existentes y la distribución de los centros que dan lugar a las mismas. En segundo lugar presentamos los efectos observados al variar la concentración de la impureza dopante en el GaAs. A continuación pasamos a describir los resultados obtenidos mediante la técnica de MEAB y por último los resultados de la espectroscopía de aniquilación de positrones.

En la tabla II-1 se muestran las características específicas de las obleas analizadas en este trabajo. Siguiendo la notación elegida en la tabla, en este capítulo particularizamos para las obleas N1, N2 y N3.

III-1. CL infrarroja del GaAs:Te

III-1.1. Recombinación del borde de banda.

El GaAs es un semiconductor cuya estructura de bandas es de tipo directo con $E_g = 1.42$ eV a temperatura ambiente. La eficiencia luminosa del GaAs es, por tanto, mayor que la correspondiente a otros semiconductores III-V cuyo intervalo de energía prohibido es de tipo indirecto, como el GaP por ejemplo.

Al excitarse pares electrón-hueco en exceso debido al haz electrónico, éstos se recombinarán preferentemente a través de transiciones radiativas banda a banda, o nivel donador-banda de valencia. La energía de los fotones emitidos corresponde a un valor cercano a la del intervalo prohibido. La figura III-1 muestra el espectro de catodoluminiscencia obtenido con la emisión correspondiente a recombinaciones entre niveles próximos al borde de banda, que en lo sucesivo denominaremos emisión fundamental, a temperatura ambiente de una muestra de GaAs moderadamente dopada. La longitud de onda del máximo es 845 nm (1.467 eV) y se produce un corrimiento a longitudes de onda menores cuando decrece la temperatura siguiendo la variación de la energía del intervalo de

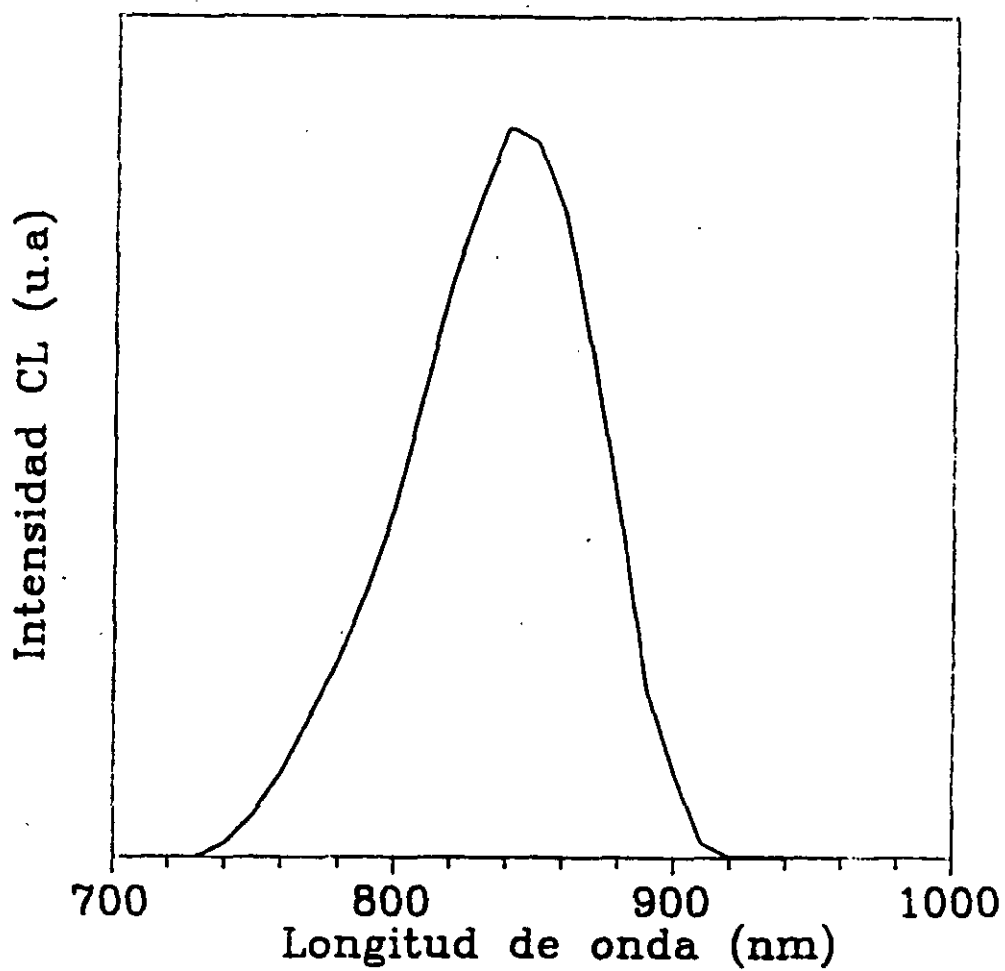


Figura III-1. Espectro de cátodoluminiscencia a temperatura ambiente de N₂, mostrando la emisión correspondiente a la recombinación del borde de banda.

banda prohibida con la temperatura (53). A 90 K el máximo corresponde a una longitud de onda de 824 nm (1.504 eV). A medida que decrece la temperatura, la semianchura de la banda se estrecha, desde 154 meV a 300 K hasta 37 meV a 90 K. Asimismo, se produce un aumento notable de la intensidad de CL, de hasta un factor 10.

Hemos realizado espectros en diez muestras cortadas de un diámetro de la oblea de GaAs:Te. Para obtener la máxima eficiencia en la detección de la CL es necesario inclinar el portamuestras unos 45° respecto al haz de electrones. Por lo tanto, el conjunto de las diez muestras se dispuso en forma de anillo en un mismo portamuestras, de tal modo que los espectros fueron tomados en las mismas condiciones de excitación. La posición del máximo de emisión del espectro de CL no cambia a lo largo del diámetro de una oblea. Sin embargo, la intensidad CL correspondiente a la emisión fundamental experimenta una variación en forma de U en la oblea. El perfil de la intensidad de CL puede observarse en la figura III-2.

La imagen típica de CL con la emisión fundamental de una muestra de GaAs se ilustra en la figura III-3.a. Se puede observar el contraste de punto oscuro y halo brillante con un tamaño de unas $20\text{ }\mu\text{m}$ característico de

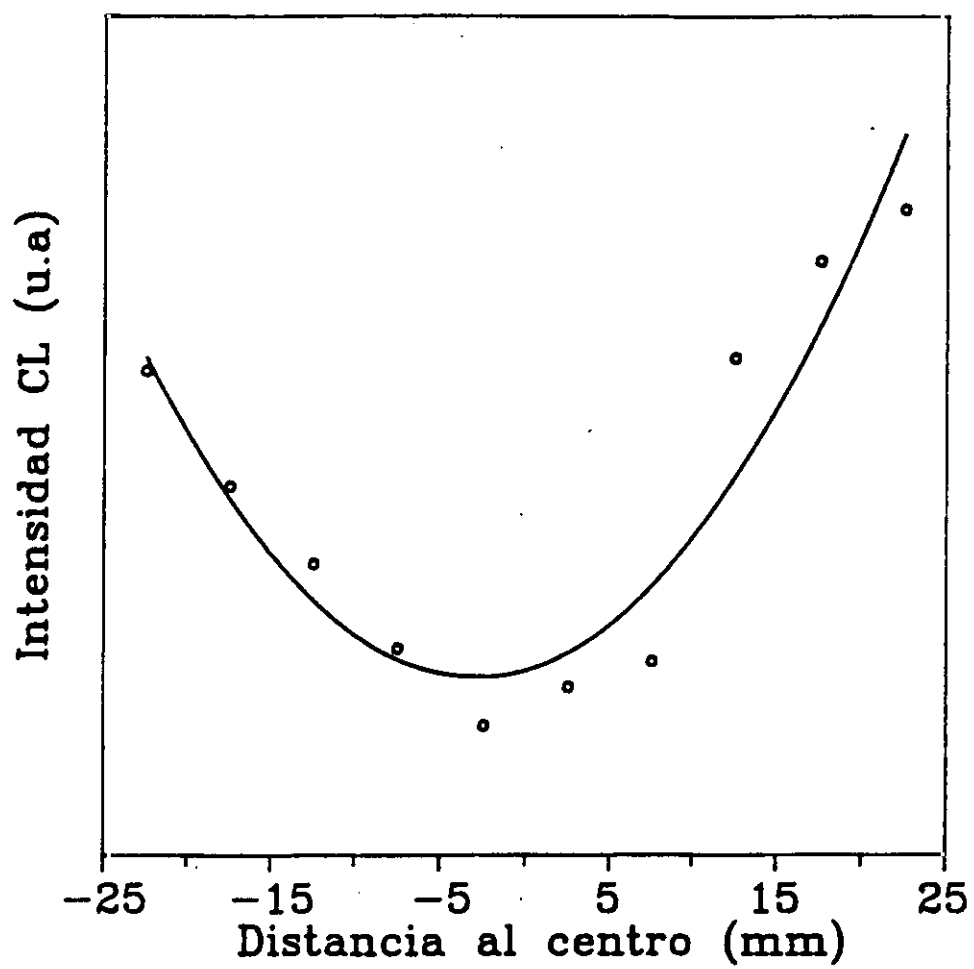
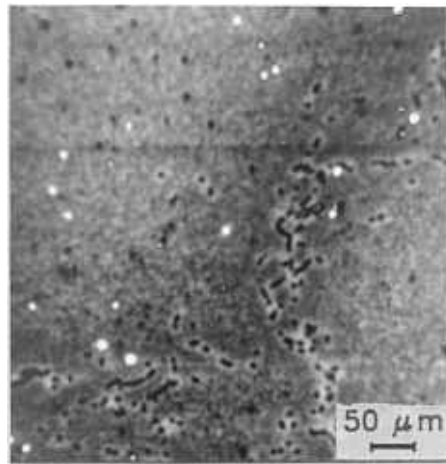
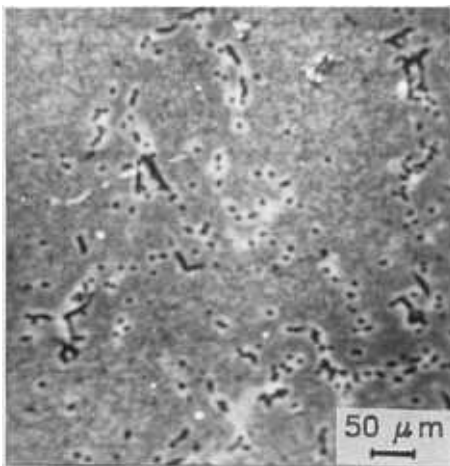


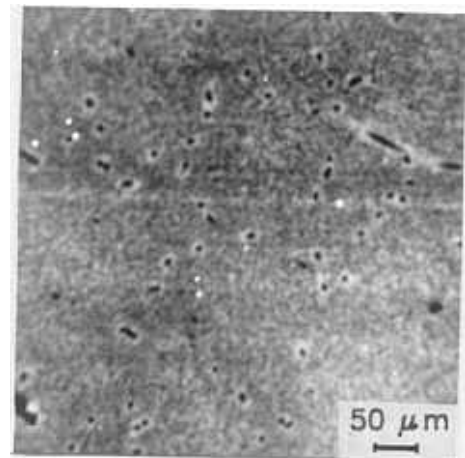
Figura III-2. Perfil de la luminiscencia asociado a la emisión fundamental en una oblea de GaAs:Te.



a



b



c

Figura III-3. a) Imagen de CL con la emisión fundamental de una muestra de GaAs:Te moderadamente dopada. b) Imagen de CL del centro de la oblea. c) Imagen de CL de un extremo de la oblea.

las dislocaciones como discutiremos más adelante, a la vez que una estructura celular poco definida en la distribución a pequeña escala de las dislocaciones. Estas tienden a asociarse en paredes, mientras que quedan zonas con una menor densidad de dislocaciones, que constituyen el interior de las celdas. Hemos tomado micrografías de la emisión fundamental en las diez muestras del diámetro de la oblea y hemos observado una diferencia en el contraste de CL. El interior de las celdas en muestras del centro de la oblea es menos brillante que en muestras provenientes de una cierta distancia del centro . Por lo tanto, los halos presentan mayor contraste, es decir, son más brillantes en el centro (fig.III-3.b) de la oblea que en los extremos (fig.III-3.c).

De las imágenes de CL obtenidas del conjunto de muestras que componen el diámetro de la oblea, hemos medido la densidad de puntos oscuros rodeados por un halo brillante (que representan los puntos de emergencia de las dislocaciones) en cada una de las muestras para obtener la distribución de dislocaciones en la oblea. La figura III-4 muestra el perfil de la densidad de dislocaciones a lo largo del diámetro de la oblea, que presenta una forma de W. Junto al contraste de punto oscuro y halo brillante, en las micrografías de CL de GaAs:Te pueden apreciarse en la

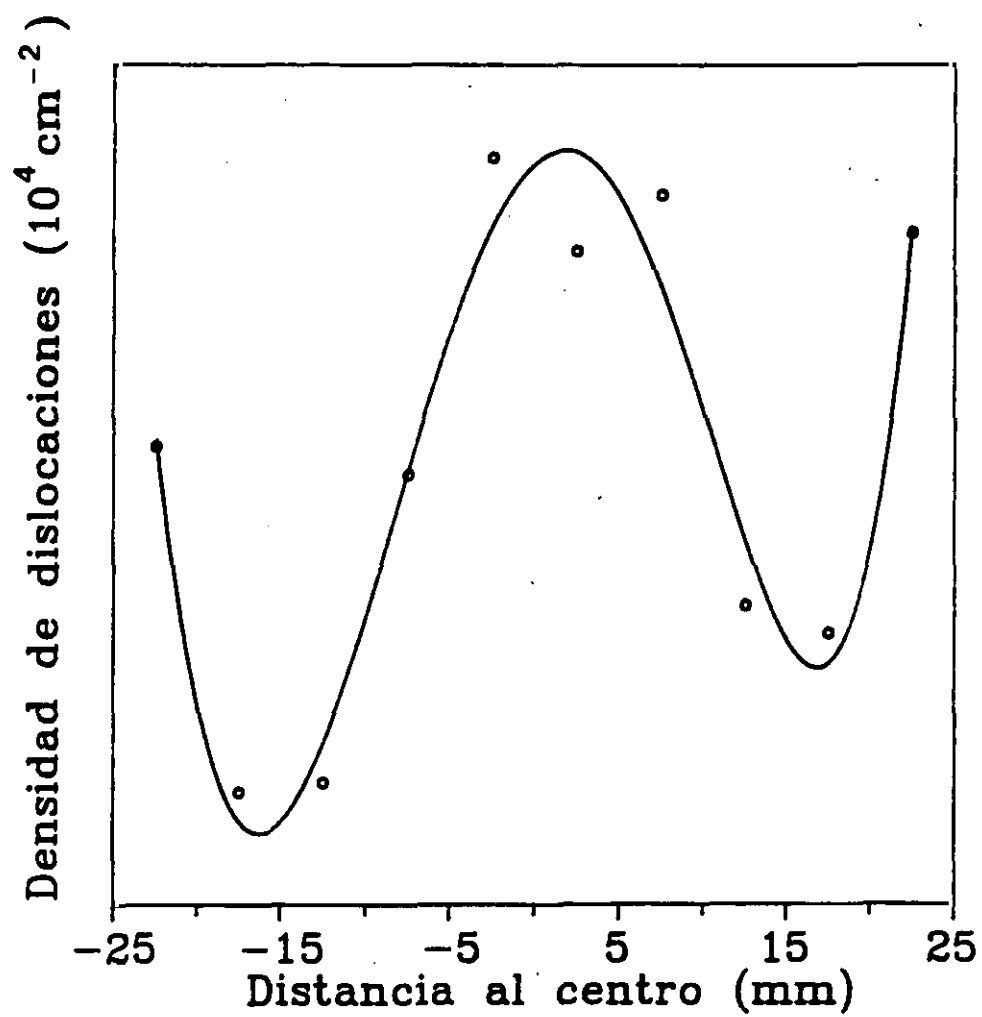


Figura III-4. Perfil de la densidad de dislocaciones en la oblea N2 a lo largo del diámetro de la oblea.

emisión de fondo unos puntos oscuros con un contraste muy débil.

III-1.2. Niveles profundos

Los defectos en la estructura cristalina existentes en un semiconductor, tanto asociados o formando complejos con impurezas, conducen a la aparición de niveles electrónicos en la estructura de bandas del material. Algunos de estos niveles suelen encontrarse dentro de la zanja de energía prohibida en la zona central de la misma. Los niveles profundos asociados a defectos se comportan, en general, como centros de recombinación no radiativa que compiten con la emisión fundamental. Por otra parte, pueden tener lugar transiciones radiativas entre centros profundos y los niveles próximos a las bandas de energía. La energía de la emisión de CL en este caso se encuentra en la zona infrarroja del espectro electromagnético para el GaAs y la mayoría de los semiconductores III-V.

En GaAs dopado con Te hemos detectado la presencia de una banda de emisión infrarroja en torno a 1.2 eV (1.03 μm). De aquí en adelante nos referiremos a esta banda como banda o emisión infrarroja. Un espectro típico

del GaAs:Te moderadamente dopado en el que se aprecian la banda fundamental de gran intensidad y la banda ancha de 1.2 eV de menor intensidad se muestra en la figura III-5.a. Al disminuir la temperatura, se observa un aumento de la emisión infrarroja así como de la emisión fundamental con el haz enfocado sobre la muestra. Los espectros de CL obtenidos a baja temperatura y las imágenes de CL tanto con la emisión fundamental como con la infrarroja se presentan en el apartado siguiente mostrando la influencia de la concentración del dopante en los resultados de CL. Hemos observado la influencia de las condiciones de excitación al recoger el espectro de CL IR. Aumentando el volumen del haz electrónico en la muestra, se favorecen las transiciones entre niveles profundos y bandas de energía en el semiconductor. La figura III-5 presenta dos espectros de la misma muestra obtenidos bajo condiciones diferentes de enfoque del haz de electrones. Estos espectros han sido recogidos a temperatura ambiente. Puede observarse un decrecimiento notable de la emisión de la banda fundamental mientras que la emisión de la banda infrarroja aumenta considerablemente (Fig.III-5.b). En estas condiciones no es posible obtener una imagen de CL con la emisión infrarroja ya que el haz está desenfocado.

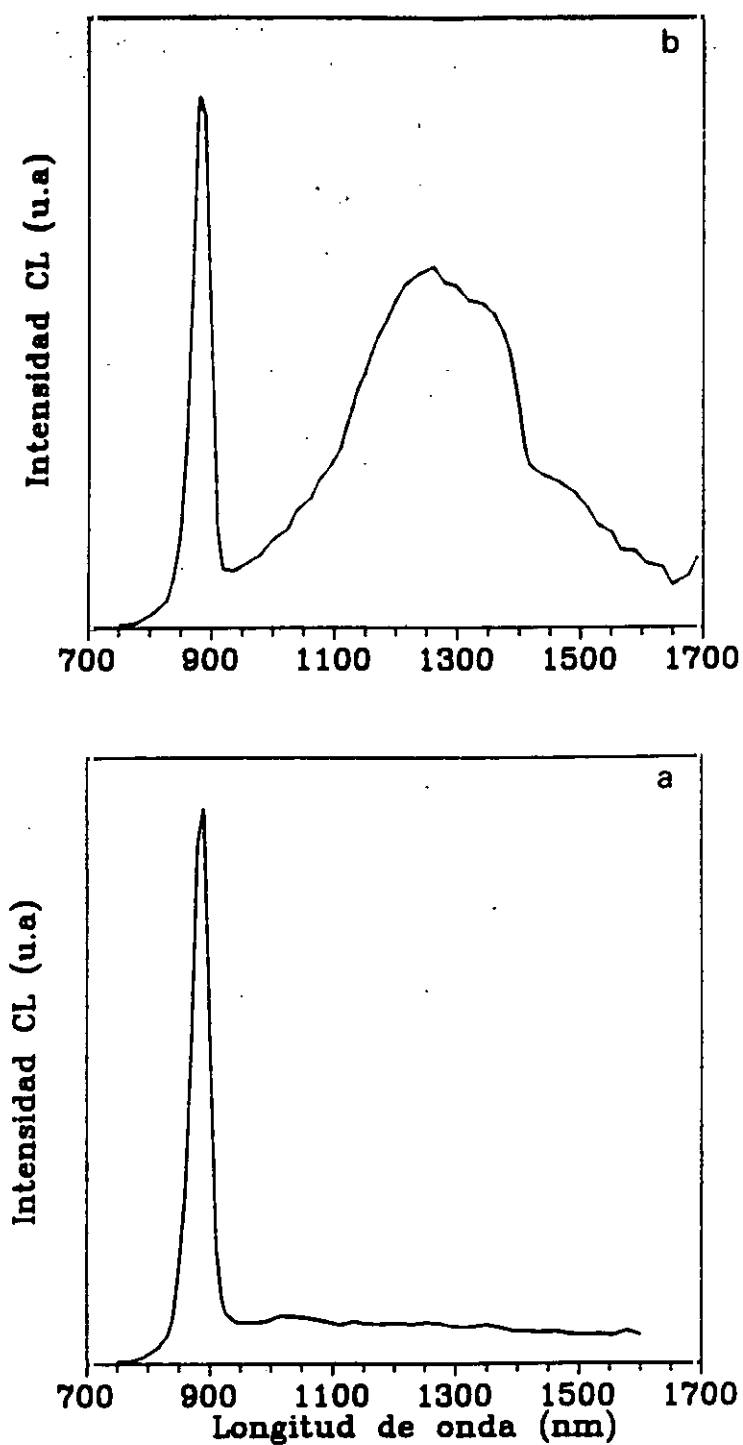


Figura III-5. Espectro de CL IR de una muestra de GaAs moderadamente dopada con Te, en el que se observa la banda de emisión fundamental de gran intensidad y la banda correspondiente a un nivel profundo de menor intensidad. a) Espectro con el haz enfocado. b) Espectro con el haz desenfocado.

III-2. Efecto de la concentración del dopante

A continuación describiremos como interviene la concentración de impurezas en los espectros e imágenes de CL del GaAs dopado con Te.

III-2.1. Análisis espectral

Hemos realizado espectros de CL infrarroja en muestras provenientes de las tres obleas N1, N2 y N3 en el rango de longitudes de onda que nos permite nuestro sistema experimental (0.8 ~ 1.8 μm).

Los espectros obtenidos a temperatura ambiente dependen de la concentración del dopante en el GaAs, como puede observarse en la figura III-6. En el espectro de la muestra N1 se detecta la presencia de una banda ancha alrededor de 1.3 μm (0.95 eV), mientras que en N2 apenas se observa una banda muy suave y en N3 sólo está presente el pico de emisión fundamental. Cuando se recogen los espectros con el haz de electrones desenfocado sobre las muestras, los espectros obtenidos son los de la figura III-7, a temperatura ambiente. En la muestra N3 no se aprecian cambios, sin embargo en el espectro de la muestra

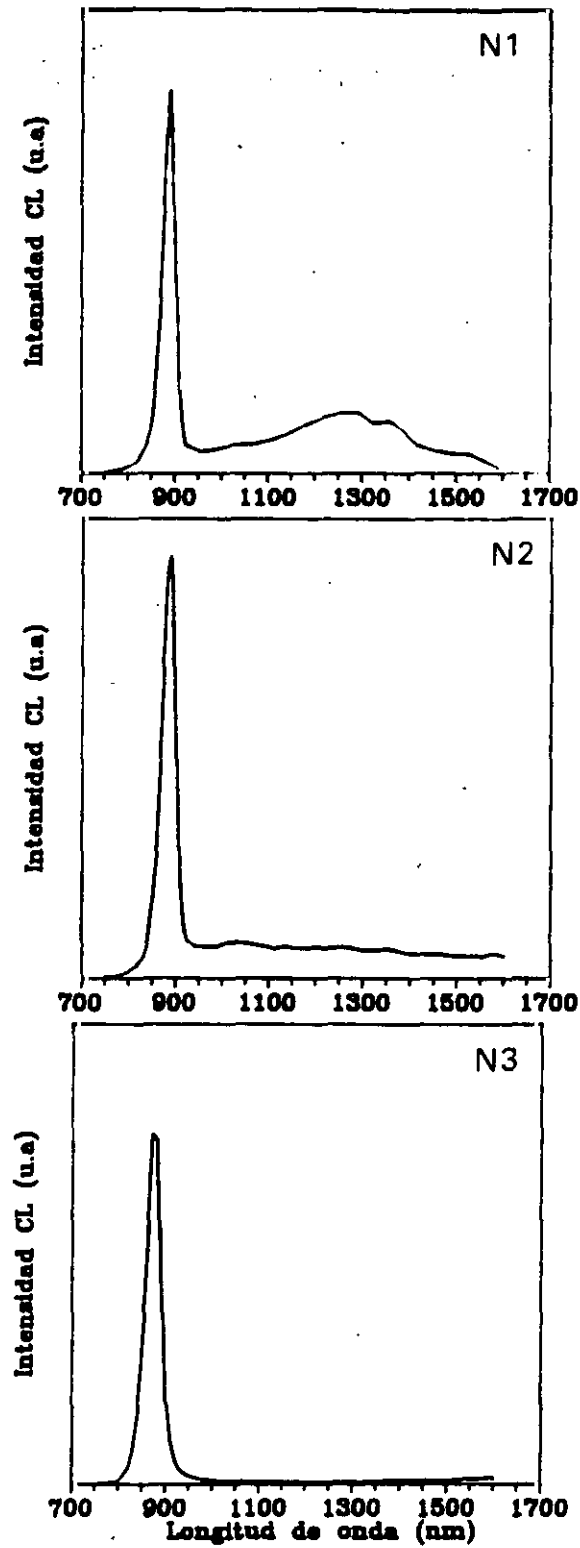


Figura III-6. Espectros de CL IR de tres muestras con diferente concentración de Te realizados a temperatura ambiente, en condiciones normales de observación.

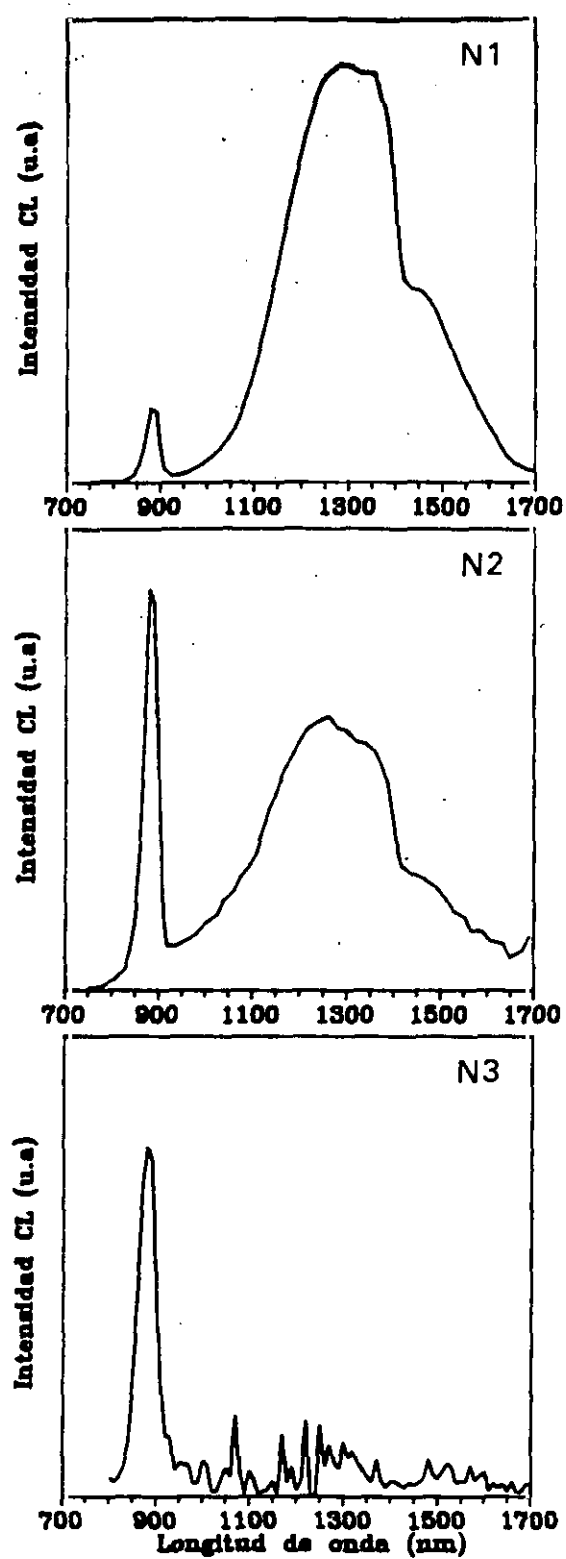


Figura III-7. Espectros de CL IR de las muestras N1, N2 y N3 con el haz de electrones desenfocado a temperatura ambiente.

N1 la banda de $1.3\ \mu\text{m}$ aumenta considerablemente de intensidad y en la muestra N2 emerge una banda centrada en $1.26\ \mu\text{m}$ ($0.98\ \text{eV}$) que en condiciones normales de observación en el MEB no aparece.

A baja temperatura, los espectros obtenidos en las tres muestras presentan la banda centrada en torno a $1.2\ \mu\text{m}$ con el haz de electrones enfocado. La eficiencia en la emisión de luminiscencia crece notablemente al descender la temperatura. La figura III-8 presenta los espectros del GaAs:Te a baja temperatura para las diferentes concentraciones de Te. En la muestra N1 se observa la banda centrada en $1.26\ \mu\text{m}$ ($0.98\ \text{eV}$), ésta se va desplazando a energías mayores al incrementar la concentración de dopado. Para N2 se encuentra en $1.1\ \mu\text{m}$ ($1.17\ \text{eV}$) y en las muestras más dopadas alrededor de $0.98\ \mu\text{m}$ ($1.26\ \text{eV}$).

No se han observado variaciones en la forma de los espectros en una misma oblea para muestras provenientes de diferentes posiciones en la oblea.

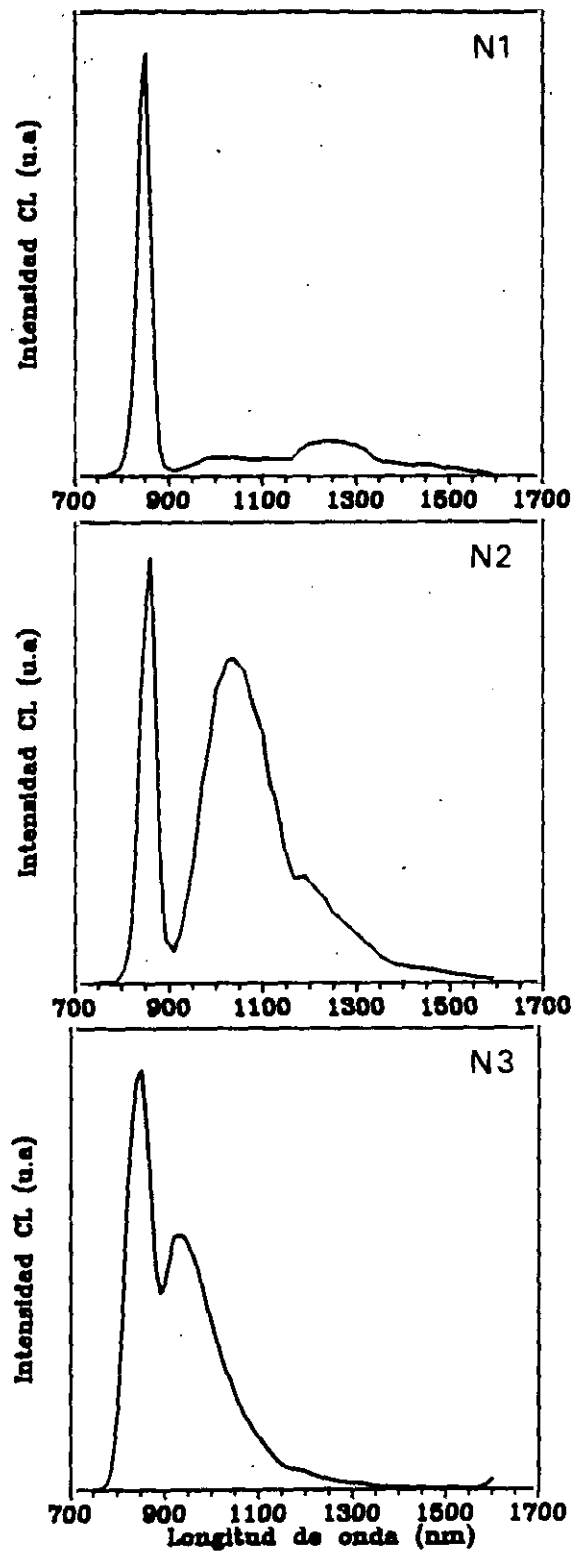


Figura III-8. Espectros de CL IR de GaAs:Te para diferentes concentraciones de dopado a baja temperatura.

III-2.2. Imágenes de CL

El contraste en las imágenes de CL obtenidas también depende de la concentración del dopado en el GaAs. La presencia de las bandas de emisión que involucran niveles profundos en el intervalo de energía prohibida afectan al contraste de la luminiscencia. Describimos a continuación las características principales de las micrografías de CL del GaAs en función de la concentración de Te.

i) GaAs:Te dopado ligeramente. N1. En las imágenes de CL realizadas con la emisión fundamental se observan puntos oscuros de unas 5-6 μm de tamaño asociados a las dislocaciones como se discutirá más adelante, que actúan como centros de recombinación no radiativa. Estos puntos oscuros están distribuidos formando una estructura celular, de forma que las paredes de las celdas corresponden a zonas de alta densidad de dislocaciones (paredes oscuras) y el interior de las celdas son zonas prácticamente libres de dislocaciones o con baja densidad (interior de las celdas brillante).

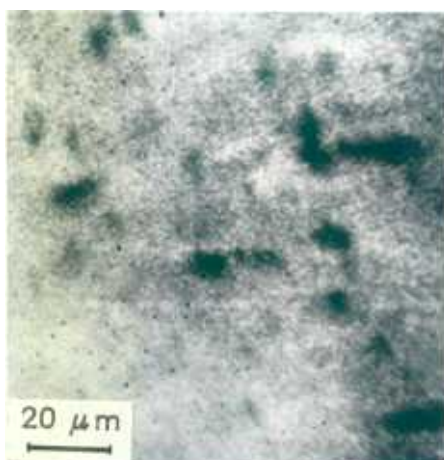
De forma superpuesta a la estructura celular de dislocaciones aparecen unas estrias brillantes con bordes

oscuros, cuyo origen comentaremos en el capítulo siguiente. La figura III-9 ilustra estos tres aspectos de las imágenes de CL en la oblea N1.

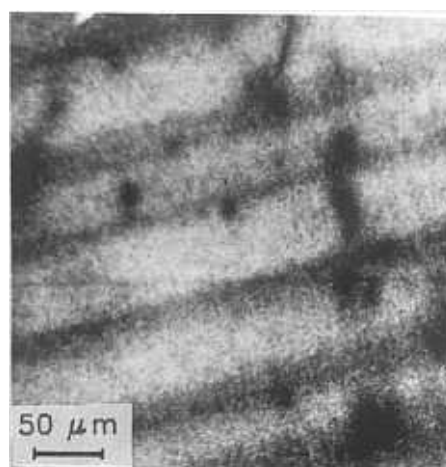
Las imágenes obtenidas con la emisión correspondiente a la banda infrarroja presentan el mismo tipo de contraste que las correspondientes a la banda fundamental.

ii) GaAs:Te moderadamente dopado, N2. Al incrementar la concentración del dopado, hemos observado variaciones en el contraste de CL. Así, las imágenes de la CL fundamental en esta oblea presentan el contraste de punto oscuro y halo brillante como ya se ha descrito. La distribución a pequeña escala de las dislocaciones presenta la estructura de celdas y aparece un contraste débil de puntos oscuros en la emisión de fondo de la imagen de CL.

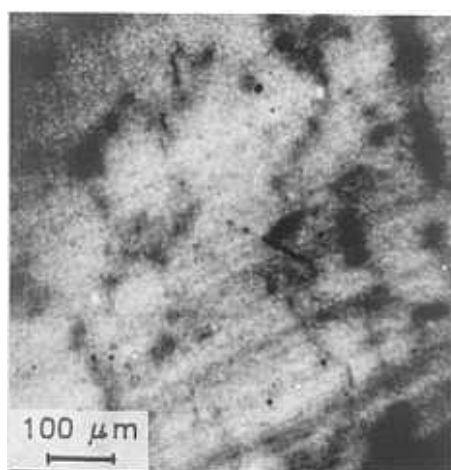
A temperatura ambiente no se han conseguido imágenes con la banda de CL infrarroja, ya que la emisión es débil y además es necesario desenfocar el haz para apreciar dicha banda en el espectro de CL. Sin embargo, a baja temperatura hemos podido obtener imágenes de CL con la emisión de la banda infrarroja interponiendo el filtro



a



b



c

Figura III-9. Imágenes de CL de una muestra de la oblea N1. Destacan los siguientes aspectos: a) Puntos oscuros. b) Estrias. c) Celdas de dislocaciones.

RG-1000 entre la salida del microscopio y la entrada del detector. Hemos comparado la imagen de la emisión fundamental con la obtenida de la banda infrarroja. Los puntos oscuros con halo brillante que aparecen en la primera se corresponden con unos puntos brillantes en la CL infrarroja y parece que se produce una inversión del contraste.

iii) GaAs:Te altamente dopado, N3. Las dislocaciones presentan un contraste de punto oscuro y halo brillante y la distribución de las mismas es similar al caso anterior. Sin embargo, en las zonas con menor densidad de dislocaciones, se observan unos puntos oscuros sin zona brillante alrededor de menor tamaño (2-3 μm) que los rodeados por el halo en el fondo de la imagen (figura III-10) con un contraste pronunciado, que no están asociados con las dislocaciones como se verá más adelante.

Al igual que en el caso anterior, las imágenes obtenidas con la emisión fundamental y la emisión infrarroja presentan un contraste invertido. La comparación de las mismas puede hacerse observando la figura III-11. Hemos marcado con unas flechas algunos de los puntos de emergencia de las dislocaciones para facilitar la correlación entre las dos micrografías.

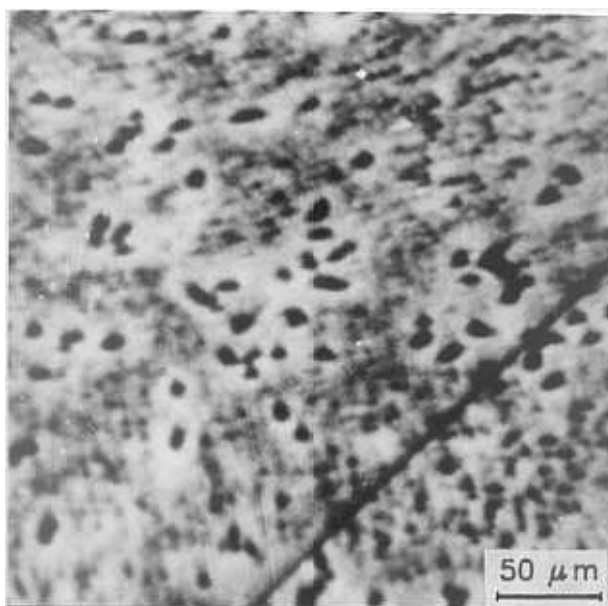
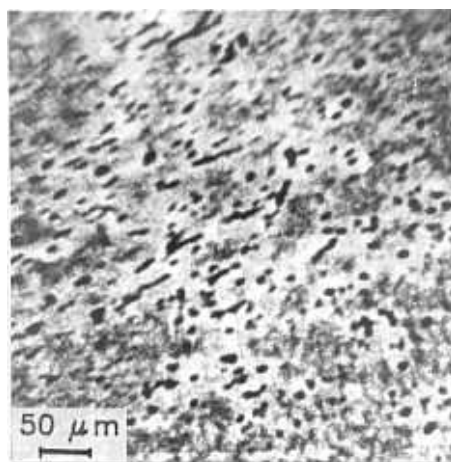
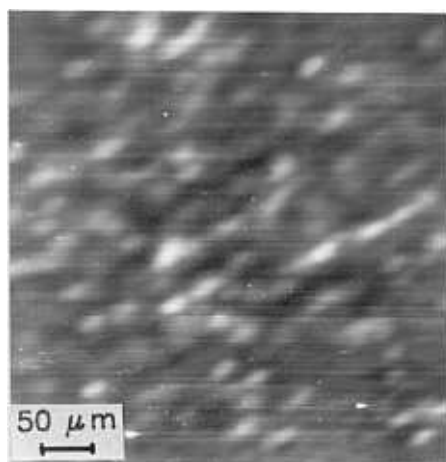


Figura III-10. Imagen de CL total IR de una muestra de GaAs altamente dopada, en la que se observan las dislocaciones y el contraste de fondo de puntos oscuros.



a



b

Figura III-11. Imágenes de CL de una muestra de la oblea N3 a) emisión fundamental y b) emisión infrarroja, realizadas a baja temperatura.

III-2.3. Perfiles de intensidad de la CL en la oblea

Del conjunto de 10 muestras que constituyen el diámetro de una oblea en la dirección (110) hemos obtenido los perfiles de la luminiscencia a través de la oblea. Estos perfiles reflejan la distribución de defectos e impurezas en una oblea. Por lo tanto, aportan información acerca de la calidad en la homogeneidad en una oblea de GaAs.

El perfil de la intensidad de CL de la banda fundamental presenta una forma de U (fig. III-2) para las tres obleas de GaAs:Te analizadas. La banda infrarroja modifica su intensidad según la posición en la oblea y hemos observado una variación a lo largo de la oblea en forma de U invertida. Lo que muestra que ambas emisiones (fundamental e infrarroja) provienen de procesos de recombinación competitivos.

Obsérvese que el perfil de la emisión fundamental (U) se correlaciona sólo parcialmente con el perfil asociado a la variación de la densidad de dislocaciones en la oblea (W).

Resultados de CL	Oblea de GaAs:Te	N1	N2	N3
Análisis espectral	300 K	Banda fundamental	Banda fundamental	Banda fundamental
		Banda IR	Banda IR (al desenfocar)	
	160 K	NBE	NBE	NBE
		Banda IR (1 eV)	Banda IR (1.18 eV)	Banda IR (1.3 eV)
Imágenes de CL	Banda fundamental	Puntos oscuros	Puntos oscuros y halo brillante	Puntos oscuros y halo brillante
		Celdas marcadas	Celdas difusas	Puntos oscuros en el fondo
		Estriás		
	Banda IR	Idem	Puntos brillantes	Puntos brillantes

La tabla III-1 muestra un resumen de los resultados obtenidos en obleas de GaAs:Te en función de la concentración del dopante.

III-3. Microscopía electroacústica en GaAs semiconductor

Hemos realizado un estudio de la señal electroacústica obtenida de muestras de GaAs:Te bajo diferentes condiciones de observación. En primer lugar, hemos trabajado a 30 keV de potencial acelerador, ya que la señal EA en principio es débil, y con una corriente del haz aproximadamente de 1 μ A. Hemos utilizado dos configuraciones eléctricas para el conjunto transductor-muestra que se ilustran en la figura III-12. Los resultados obtenidos según la configuración son los siguientes:

1) Intercara muestra-transductor a potencial flotante (fig. III-12.a).

La señal EA así obtenida es relativamente alta, en cuanto a nivel de intensidad. Se aprecia un contraste de puntos oscuros muy débil debido a las dislocaciones individuales, que en catodoluminiscencia presentan un contraste de punto oscuro y halo brillante. Hay que tener en cuenta que según el montaje experimental de que disponemos, podemos observar simultáneamente la imagen de CL, la imagen EA y la imagen de secundarios en el MEB.

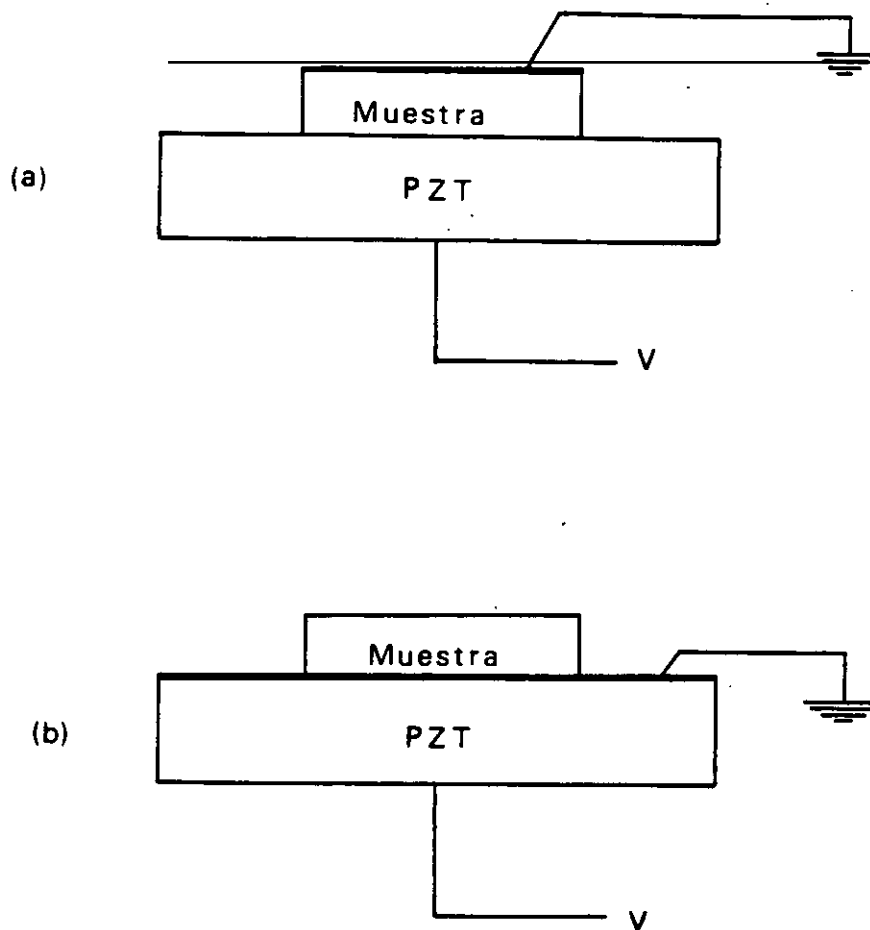


Figura III-12. Diferentes modos de conectar eléctricamente el sistema muestra-transductor. a) Intercara a potencial flotante. b) Intercara a tierra.

La intensidad de la señal EA depende fuertemente de la frecuencia de corte del haz de electrones. Hemos realizado medidas para los tres tipos de muestras de GaAs:Te y se observa una dependencia del tipo $I_{EA} \propto f^{-1}$. En particular se pueden ajustar a:

N1	$I_{EA} \propto f^{-0.98}$
N2	$I_{EA} \propto f^{-1.06}$
N3	$I_{EA} \propto f^{-1.00}$

La figura III-13 presenta los datos experimentales obtenidos junto con las curvas de ajuste correspondientes según las expresiones anteriores.

En la muestra con menor concentración de Te, N1, hemos intentado obtener imagen de las estrias claras y oscuras que aparecen en las imágenes de CL, pero en la señal EA no se aprecia contraste alguno, a pesar de tener un nivel aceptable en cuanto a intensidad de la señal EA se refiere.

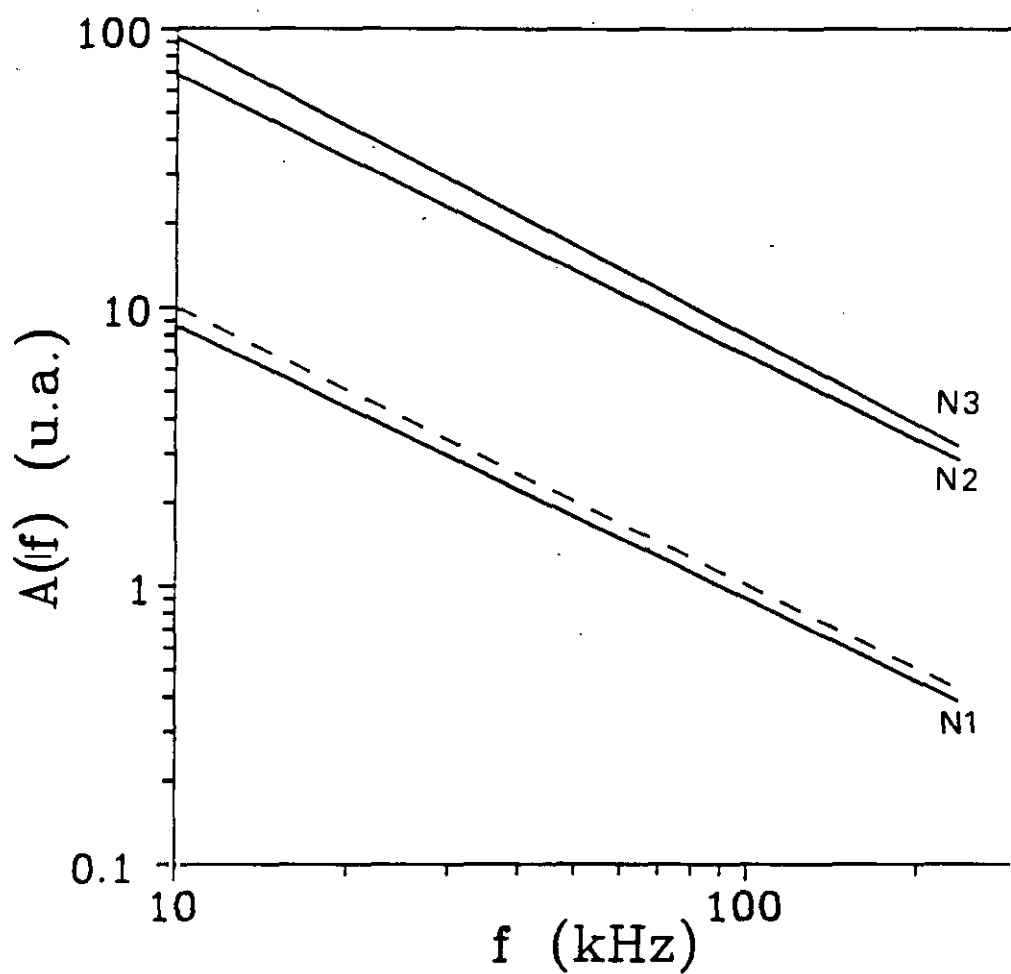


Figura III-13. Dependencia de la señal acústica con la frecuencia con la intercara muestra transductor sin conectar a tierra.

ii) Intercara muestra-transductor conectada a tierra (fig.III-12.b).

La señal electroacústica decrece notablemente (en un factor 10 aproximadamente) al conectar a tierra la intercara muestra-transductor. Ello es debido a que se han eliminado contribuciones de tipo EBIC a la señal EA como se comentará en la sección IV-3. La dependencia con la frecuencia de la señal obtenida presenta una forma más compleja y es el espectro de resonancias del conjunto muestra-transductor (fig.III-14). En general, este espectro de resonancias depende de la geometría y propiedades de la muestra y de la forma y tamaño del transductor. Para muestras parecidas el espectro de resonancias es similar, y se obtiene la imagen EA para una frecuencia de resonancia del espectro. En este caso la señal EA presenta un perfil plano cuando el haz de electrones recorre la muestra y no se ha observado contraste en la señal EA producida por las dislocaciones aisladas en GaAs:Te.

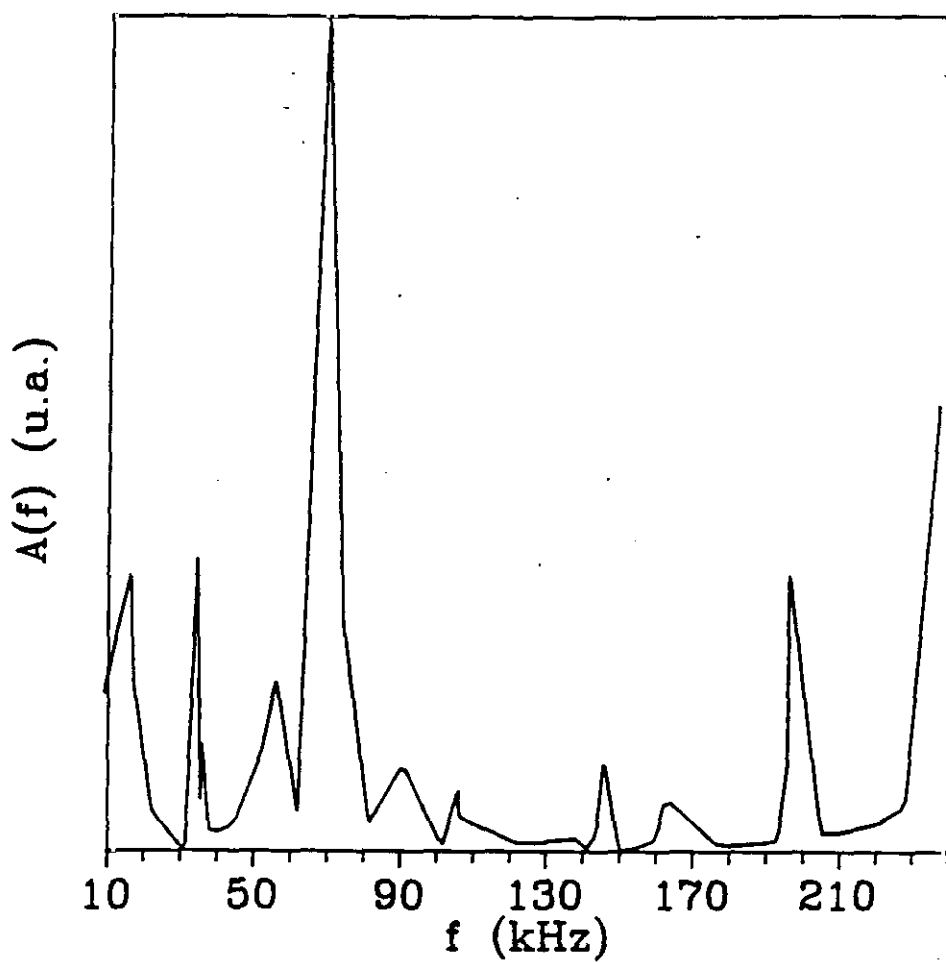


Figura III-14. Espectro de resonancia del conjunto muestra-transductor para una muestra de GaAs.

III-4. Aniquilación de positrones

Se han realizado medidas del tiempo de vida de los positrones en diez muestras de la oblea N2 (GaAs:Te moderadamente dopado) correspondientes a un diámetro de la oblea. Se ha utilizado otra muestra de la misma oblea, pero que no pertenece al diámetro como muestra de referencia en el experimento de aniquilación de positrones. El espectro obtenido se ha analizado según el modelo resumido más arriba en las técnicas experimentales (sección II-4). Se ha encontrado que el espectro se resuelve satisfactoriamente con una componente de 239 ps. Este tiempo de vida se mantiene constante a lo largo de la oblea y es algo superior al tiempo de vida de los positrones en GaAs libre de defectos (235 ps) (54).

IV. GaAs:Te. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

IV-1. Naturaleza de los defectos responsables de la luminiscencia

Los defectos existentes en el cristal pueden conducir a la aparición de niveles en el intervalo de banda prohibida que actúan como centros efectivos de atrapamiento de los portadores. Las probabilidades de recombinación de los portadores excitados variarán dependiendo de la concentración y distribución de los diferentes centros en el ancho de banda, lo que dará lugar a eficiencias de CL distintas y por tanto a contraste en las imágenes de CL. En consecuencia, las imágenes de CL obtenidas nos pueden aportar información acerca de los defectos presentes en el GaAs. Asimismo, de las bandas de luminiscencia que aparecen en los espectros de CL podemos deducir los niveles electrónicos entre los que se producen las transiciones radiativas y asociar las bandas de emisión a complejos estructurales en los que pueden intervenir tanto defectos puntuales como impurezas del material.

Las dislocaciones inducen niveles electrónicos en intervalo prohibido, como ya se ha comentado. Sin embargo, a la hora de estudiar el contraste de CL provocado por las

dislocaciones es importante analizar el origen del mismo, es decir, si las causas del contraste son recombinaciones en las que intervienen los niveles inducidos por las dislocaciones o si el contraste es debido a la nube de defectos puntuales (atmósfera de Cottrell) que rodea las mismas. Las investigaciones realizadas sugieren que ambos efectos, el propio núcleo de la dislocación y la atmósfera de Cottrell que la rodea, toman parte en el contraste de CL asociado a las dislocaciones (28,55). Se han observado contrastes de bien puntos oscuros, bien puntos brillantes o bien puntos oscuros rodeados por un halo brillante en las imágenes de CL con la emisión fundamental en semiconductores III-V dependiendo de la concentración de impurezas existentes en el material. En GaP:S se ha comprobado mediante técnicas de CL, ataque químico, fotoluminiscencia y microanálisis de rayos X que la presencia de puntos oscuros con halo en las imágenes de CL está asociada a las dislocaciones (56,57). En GaAs:Se, Balk y col (58) han observado el contraste de punto oscuro y halo brillante proveniente de los puntos de emergencia de las dislocaciones y lo han atribuido a las variaciones en la concentración del dopante en el entorno de las mismas. Shaw y Thornton (59) y Chase y Holt (60) han observado el contraste de punto oscuro sin halo en GaAs con baja concentración de Te. Por otra parte, Chin y col

(61) han obtenido imágenes de CL de GaAs con puntos brillantes asociados a las dislocaciones.

En efecto, la presencia de defectos puntuales y/o impurezas rodeando las dislocaciones ha sido puesta de manifiesto mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión (62,63,13) en GaAs e indican que en el movimiento no conservativo de las dislocaciones, éstas atrapan vacantes y emiten intersticiales. Asimismo, se ha comprobado la presencia de intersticiales de As formando pequeños precipitados en algunos cristales. Frank y Gösele (64) proponen que en la escalada de las dislocaciones se acumulan vacantes de Ga en el núcleo de las mismas, y por lo tanto son las que dan lugar a los centros no radiativos. Medidas de fotoluminiscencia (PL) comprueban, en efecto, que en la vecindad de las dislocaciones en GaAs nominalmente sin dopar, la intensidad de la PL fundamental decrece y en el núcleo de la dislocación alcanza un valor de hasta un 50 % de la emisión de fondo (65). Por otra parte, no se puede excluir la formación de otros tipos de defectos que intervengan en el contraste de las dislocaciones. Frigeri y Weyher (66) han realizado investigaciones con las técnicas de EBIC y ataque químico acerca de las atmósferas de defectos que rodean las dislocaciones en GaAs tipo n (dopado con Si) sugiriendo

que en el movimiento de las dislocaciones, las vacantes de Ga pueden reaccionar con los intersticiales de As dando lugar a defectos de antiestructura, As_{Ga} , y éstos pueden ser los responsables de la señal EBIC detectada. El defecto As_{Ga} o un complejo de éste con otros defectos nativos (As_i y/o V_{As}) ha sido propuesto como el centro principal de recombinación no radiativa en GaAs y ha sido identificado con el nivel profundo EL2 (24). La concentración del defecto nativo EL2 disminuye según aumenta la concentración de impurezas donadoras, por lo que en nuestras muestras de GaAs:Te no es de esperar una concentración significativa del defecto EL2 (24). Por lo tanto, de los estudios previos realizados se sugiere que las vacantes de Ga y/o los defectos de antiestructura juegan un papel importante en el contraste de las dislocaciones en las imágenes de CL. En el capítulo VI ahondaremos más en esta cuestión al discutir los resultados de CL del GaAs semiaislante no dopado. Veamos a continuación como intervienen las impurezas en el contraste de CL.

Las figuras III-9 (muestra de N1), III-3 (muestra de N2) y III-10 (muestra de N3) presentan imágenes de la CL fundamental de obleas de GaAs:Te con tres niveles de concentración diferentes. Puede apreciarse una variación

del contraste de punto oscuro a punto oscuro con halo a medida que se incrementa la concentración de impurezas. Chase y Holt (60) han interpretado estas modificaciones del contraste basándose en la dependencia de la eficiencia de CL con la concentración de donadores en el GaAs según la cual la eficiencia relativa de la emisión de CL próxima al borde de banda aumenta con la concentración de Te hasta llegar a un máximo y después decrece (67). Por tanto, la segregación de Te en el núcleo de las dislocaciones produce un decrecimiento en la intensidad de CL dando lugar a los puntos oscuros en las imágenes de CL. Si la concentración de Te nominal en el GaAs corresponde a un nivel por encima del máximo de eficiencia de CL, la zona alrededor de la dislocación queda con una concentración menor de Te que se corresponde con una eficiencia mayor lo que dará lugar a un aumento de la CL alrededor del núcleo de la dislocación (contraste de punto oscuro y halo brillante). Si la concentración de Te queda en el máximo de eficiencia de CL, las zonas que rodean la dislocación con una concentración menor de Te presentan una eficiencia de CL menor y no aparecen halos (contraste de punto oscuro). Por último, una concentración de Te por debajo del máximo de eficiencia de CL conducirá a puntos brillantes en el contraste de CL, ya que la segregación de Te hacia el núcleo de la dislocación provocará un aumento

local de la intensidad de CL. La figura IV-1 ilustra los tres tipos de contraste.

Estas observaciones nos llevan a la conclusión de que en GaAs:Te se produce una variación espacial de la concentración de impurezas donadoras alrededor de las dislocaciones. Shaw y Thornton (59) han comprobado que sólo en GaAs:Te se observan fuertes variaciones localizadas de la eficiencia de CL en torno a las dislocaciones mientras que en GaAs dopado con Se este efecto es mucho menor, aunque Balk y col (58) han encontrado un decrecimiento de la concentración de Se en puntos próximos al núcleo de la dislocación que conduce a variaciones en la intensidad de CL. El hecho de que el Teluro tenga mayor tendencia a segregarse en las líneas de las dislocaciones formando atmósferas de Cottrell (68) que el Selenio o el Silicio, se debe a la mayor diferencia de tamaño de los átomos de Te respecto al As. Esto hace que en el GaAs:Te, el Te tienda a agruparse en el núcleo de la dislocación para disminuir la energía elástica del cristal. Por tanto, las imágenes de CL de las figuras III-9, III-3 y III-10 reflejan la presencia de dislocaciones a través de los defectos e impurezas que las rodean mostrando el contraste de punto oscuro o punto oscuro con halo brillante según la concentración de Te.

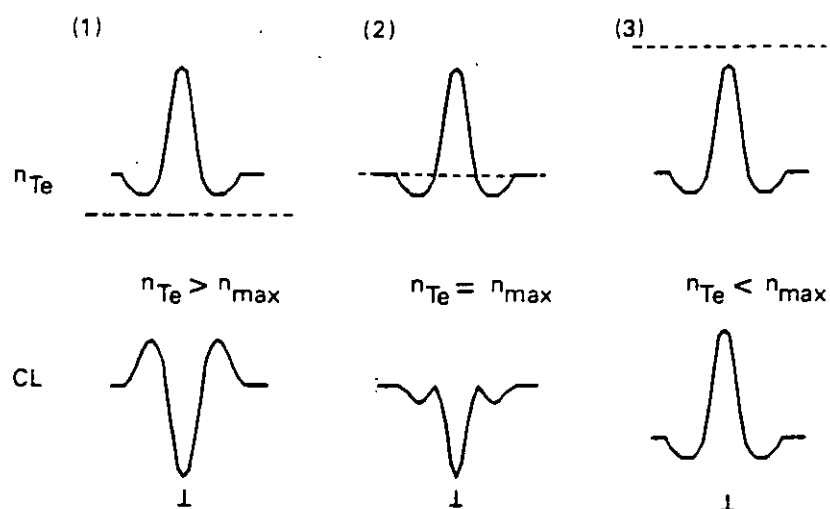
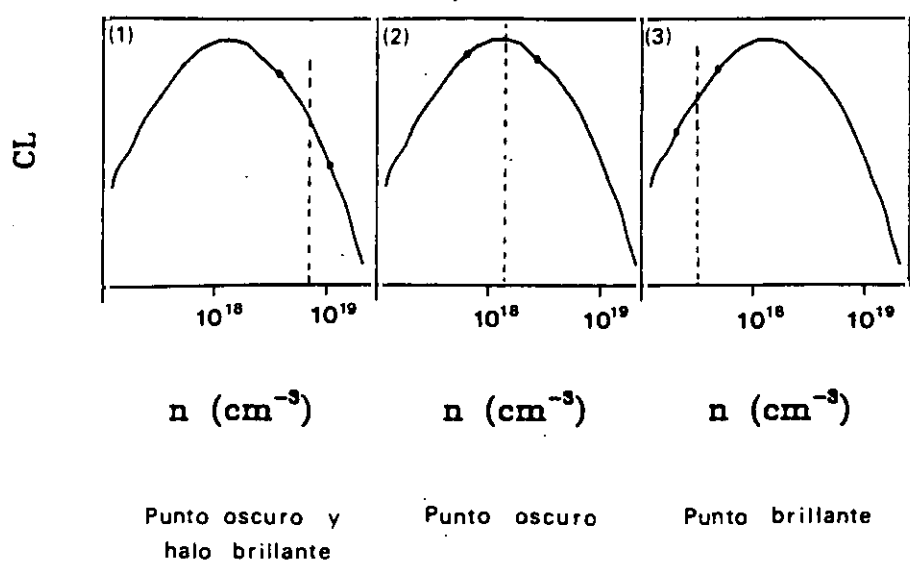


Figura IV-1. Dependencia de la eficiencia de CL con la concentración de portadores (ref.67).

En el estudio de estos materiales, GaAs dopado con Te, pueden tener importancia no sólo las vacantes aisladas o la distribución de las impurezas sino también los aglomerados o complejos de estos defectos. Al dopar el GaAs con elementos del grupo VIA (Te, S, Se) se reduce la concentración de V_{As} en el cristal ya que el Te ocupa el lugar del As y por tanto se produce un aumento de las vacantes de Ga debido a que el producto de ambas concentraciones de vacantes debe mantenerse constante a una temperatura dada. Cuando en el cristal hay una concentración elevada de defectos puntuales, éstos pueden interaccionar con las impurezas presentes en el mismo y formar complejos que dan lugar a centros eléctricamente neutros en el material (69,70,71). Hurle (72) hace una descripción termodinámica de la solubilidad de impurezas en GaAs tipo n y sugiere que los donadores pueden combinarse con las vacantes de Ga y formar así un complejo $Don_{As} - V_{Ga}$ de naturaleza aceptora y usa este modelo para explicar las propiedades eléctricas y los efectos de los tratamientos térmicos en GaAs dopado con impurezas de los grupos IV y VI. La idea del complejo donador-vacante ya había sido propuesta en (73) y (74) para explicar la disminución en la concentración de portadores después de someter el GaAs a tratamientos térmicos. Markov y col (75) han observado mediante ataque químico la presencia de unos

precipitados en las proximidades de las dislocaciones probablemente debidas a agregados de la impureza dopante.

Varios de los defectos mencionados más arriba pueden estar asociados a bandas de luminiscencia. Nathan y col (76) y Hill (77) han observado una banda de emisión de PL correspondiente a un nivel profundo en torno a 1.2 eV en GaAs tipo n. Williams (78) ha estudiado la PL del GaAs dopado con distintos tipos de impurezas a 77 K y ha observado que la emisión de 1.2 eV está presente en todas las muestras de GaAs tipo n. Dicha emisión se podría atribuir a las vacantes de Ga en el cristal, sin embargo debido al comportamiento de esta banda con la temperatura concluye que en la emisión IR interviene también un donador ligado a la vacante de Ga por una fuerza atractiva de Coulomb. Hwang (79) ha estudiado el efecto de los tratamientos térmicos en GaAs:Te en los espectros de PL observando que la emisión fundamental decrece en intensidad mientras que la banda de 1.2 eV experimenta un aumento. El decrecimiento de la emisión fundamental es debido a la captura de la mayoría de los huecos inyectados por defectos originados durante el recocido. La naturaleza de estos defectos ha sido asociada a los átomos de Te tanto en forma de complejos como en precipitados (74). Hwang interpreta la disminución de la concentración de

donadores activos (que dan lugar a la emisión fundamental) en términos de la formación de complejos $\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ que dan lugar a las trampas de huecos y son los responsables del aumento de la emisión de 1.2 eV.

La relación de estos complejos con las dislocaciones ha sido estudiada por Böhm y Fischer (65) mediante fotoluminiscencia en GaAs dopado con Se, observando que la intensidad de la emisión fundamental decrece en el núcleo de la dislocación mientras que la intensidad de la banda de 1.2 eV experimenta un aumento. Govorkov y Kolesnik (80) han investigado asimismo mediante CL el contraste de las dislocaciones en GaAs:Te llegando a la conclusión de que el contraste de CL no sólo depende de la concentración de portadores sino también de la densidad de dislocaciones presentes en el cristal debido a la interacción eléctrica entre defectos puntuales (V_{Ga}) y el Te.

De los espectros de CL realizados en nuestras muestras, vease fig.III-5, podemos deducir el carácter competitivo entre la emisión fundamental y la infrarroja, observando los espectros obtenidos con el haz de electrones enfocado (fig.III-5.a) y desenfocado (fig.III-5.b). Van der Does de Bye (81) mediante un

estudio de los tiempos de caída de la banda de PL infrarroja concluye que los aceptores que originan dicha emisión son trampas de huecos muy eficientes, sin embargo la probabilidad de recombinación radiativa es menor que para los huecos libres. Cuando se realiza el espectro de CL con el haz enfocado toda la energía del haz está concentrada en un volumen pequeño, por lo que habrá un gran número de portadores excitados. Estos se recombinarán preferentemente con huecos de los niveles aceptores y al no encontrarse una concentración suficientemente elevada de aceptores, los electrones en exceso se recombinarán con huecos libres de la banda de valencia y el espectro resultante es el de la fig.III-5.a. Sin embargo, al desenfocar el haz de electrones, éste ocupa un volumen mayor en el material con lo que la densidad de portadores excitados es menor y los niveles aceptores no se saturan, por tanto las recombinaciones de portadores se producirán a través de dichos niveles y consecuentemente se observa un aumento considerable de la emisión infrarroja respecto a la fundamental (fig.III-5.b).

Siguiendo con el análisis de la banda infrarroja, hemos estudiado GaAs con diferente concentración de dopado y hemos observado una variación del máximo de emisión con la concentración de Te y con la temperatura. La figura

III-6 recoge los espectros a temperatura ambiente y la figura III-8 los correspondientes a baja temperatura para los tres grados de dopado. Del resumen expuesto en la tabla III-1 se tiene que para N1 el máximo se sitúa en 1 eV, para N2 en 1.18 eV y para N3 en 1.3 eV mezclándose ya con la banda fundamental. Por lo tanto, se produce un desplazamiento del máximo hacia energías más altas a medida que aumenta la concentración de Te. La semianchura de la banda permanece constante en N1 y N2 (181 meV) y es ligeramente mayor en N3 debido a la proximidad de la banda fundamental. El valor encontrado de la semianchura se corresponde por el dado en (78) para la banda de 1.2 eV al estudiar la fotoluminiscencia del GaAs dopado con diferentes elementos del grupo VI. Asimismo, Williams (78) ha observado que el máximo de emisión de la banda infrarroja presenta un corrimiento hacia energías más altas según se incrementa la temperatura. Este desplazamiento sigue un sentido opuesto al que sufre la banda fundamental con la variación de la temperatura (82). De acuerdo con este corrimiento en la muestra N3, a temperatura ambiente los niveles aceptores se han ido desplazando hacia la banda de valencia y no se detecta la banda infrarroja en los espectros obtenidos (fig. III.7) observándose sólo la emisión correspondiente a energías próximas al borde de banda.

El desplazamiento de la banda de CL infrarroja en función de la concentración del dopante a una temperatura dada no ha sido aún explicado en la literatura. Puede ocurrir que dependiendo de la concentración de Te y de la densidad de dislocaciones se formen distintos tipos de defectos que conducen a resultados de CL diferentes. En efecto, Markov y col (75) han estudiado los microdefectos que se originan alrededor de las dislocaciones mediante ataque químico selectivo en GaAs tanto sin dopar como dopado con varias impurezas. A medida que la concentración de impurezas aumenta, hay un incremento de la densidad de microdefectos en las líneas de las dislocaciones. Pueden alcanzar una extensión de hasta $10\ \mu\text{m}$ y para un contenido de dopante $\approx 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ aparecen huellas de estos microdefectos en las micrografías de ataque químico, en zonas alejadas de las dislocaciones hasta unas $50\ \mu\text{m}$. En el caso de GaAs dopado con Te, sugieren que estos microdefectos pueden ser defectos puntuales intrínsecos tipo vacante, V_{Ga} y los complejos formados con la impureza, $\text{Te}_{\text{As}} - V_{\text{Ga}}$.

El corrimiento de la banda IR con el nivel de dopado puede deberse, pues, a la formación de diferentes clases de defectos en función de la concentración de Te en

el GaAs. Las imágenes obtenidas de CL IR muestran efectivamente que el contraste depende del contenido de Te en el semiconductor. Así, la muestra N1 (fig.III-9) presenta aspectos diferentes a las N2 y N3 (fig.III-10).

Para bajas concentraciones de Te, la distribución espacial de los complejos responsables de la emisión de 1 eV coincide con las imágenes de la emisión fundamental. Sin embargo, en las muestras N2 y N3, el contraste observado en las imágenes realizadas con la banda infrarroja es prácticamente opuesto al observado en las imágenes de CL de la emisión fundamental (fig.III-11). Por otra parte, en muestras de la oblea N1, las dislocaciones presentan un contraste de punto oscuro configurando las paredes de las celdas de dislocaciones (figs.III-9.a y III-9.c) y no están rodeadas de un halo brillante. Las estrias, con un contraste de bandas claras y oscuras alternadas (fig.III-9.b), pueden estar relacionadas con una distribución inhomogénea de la impureza en el proceso de crecimiento del cristal (59,83). Cocito y col (84) han comparado micrografías con la CL transmitida y topografía de rayos X de GaAs:Si ($2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) observando las estrias en ambas imágenes, lo que pone de manifiesto que variaciones periódicas en la distribución del dopado se corresponden con variaciones periódicas en los campos de

tensiones presentes durante el proceso de crecimiento. Lo arriba expuesto parece sugerir que la concentración de Te en N1 no es suficiente para interaccionar con los defectos puntuales intrínsecos del cristal, y que las vacantes de Ga o los defectos de antiestructura pueden ser los responsables del contraste de puntos oscuros de las dislocaciones.

Al incrementar el contenido de Te en el GaAs, aparecen en las imágenes de CL fundamental los halos brillantes rodeando las dislocaciones, y el núcleo de las mismas se observa brillante en las imágenes de CL infrarroja (fig.III-11). Ha habido, por tanto, una redistribución de defectos en el semiconductor.

Por último, en las imágenes de CL de las muestras de la oblea N3 (concentración de Te elevada) pueden apreciarse unos puntos oscuros pequeños de unas 2-3 μm en la emisión de fondo de la muestra (fig.III.10). Govorkov y Kolesnik (80) han observado este contraste de pequeños puntos oscuros para muestras muy dopadas ($n \geq 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) y concluyen que es necesaria la presencia de vacantes de Ga para explicar el contraste tanto de la zona próxima a las dislocaciones como del

contraste de fondo de las imágenes de CL de GaAs:Te. Sus observaciones revelan además una dependencia del contraste de CL con la densidad de dislocaciones en el cristal, encontrando los puntos oscuros para una densidad de dislocaciones en torno a 10^3 cm^{-3} . Nuestras observaciones confirman la presencia de este contraste de fondo para una densidad de dislocaciones mayor (en nuestros cristales la densidad es 10^4 - 10^5 cm^{-3}). Mediante técnicas de ataque químico, Markov y col (75) han detectado la presencia de unos "microdefectos" en zonas alejadas de las dislocaciones y basándose en estudios de microscopía electrónica de transmisión proponen que los defectos posibles en estos tipos de cristales pueden ser precipitados formados por el dopante (85,86). Fornari y col (87) observan asimismo los puntos oscuros de 1-2 μm de tamaño en micrografías de CL transmitida (CLT) así como una correspondencia sistemática entre la detección por CLT de los "microdefectos" y la aparición de una componente extra en los experimentos de dispersión inelástica de rayos X lo que implica la presencia de unos precipitados en el cristal. Según nuestras observaciones, estos defectos no contribuyen a la imagen de CL infrarroja, sino que simplemente disminuyen la emisión de CL fundamental (fig.III-10). El hecho de que las vacantes de Ga no den lugar a una banda de emisión específica de CL y provoquen

una disminución de la emisión fundamental puede deducirse asimismo de las observaciones realizadas en GaAs SI sin dopar en regiones de la muestra con una densidad baja de dislocaciones, como se verá en el capítulo VI. En el caso del GaAs:Te, no está descartada la formación de otro tipo de complejos al incrementar la concentración de Te. Hughes y Narayanan (88) proponen la presencia de complejos impureza-divacante ($\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$) basándose en estudios de microscopía electrónica de transmisión. Glinchuk y col (89) sugieren asimismo esta clase de complejos para explicar una banda de fotoluminiscencia de 1.35 eV (a 77 K) en GaAs altamente dopado.

De lo anteriormente expuesto, podemos concluir que existen diferentes tipos de interacción entre la impureza donadora Te y los defectos intrínsecos en el material, V_{Ga} , en función de la concentración de dopado, como confirman los resultados de CL obtenidos. Los espectros de CL muestran un desplazamiento del máximo de la banda infrarroja según el contenido de Te. Los centros responsables de dicha emisión posiblemente son complejos $\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ que se originan en el núcleo de las dislocaciones. Las vacantes de Ga y complejos de impureza con divacantes juegan también un papel importante en el contraste de las imágenes de CL de GaAs poco y fuertemente

dopado. Todos estos complejos, en el rango de dopado estudiado, actúan como centros de recombinación competitiva con la emisión fundamental.

En esta sección nos hemos ocupado de la naturaleza y distribución espacial a escala microscópica de los defectos que originan el contraste en las imágenes de CL. A continuación, trataremos de la distribución de los mismos en toda la oblea.

IV-2. Distribución de defectos en las obleas

La distribución espacial de defectos en obleas de semiconductor crecidas por la técnica LEC es de gran interés en microelectrónica. La tecnología para la fabricación de dispositivos electrónicos requiere que las obleas utilizadas como sustratos sean lo más homogéneas posibles y de una calidad cristalina adecuada para evitar diferencias en el comportamiento en los circuitos integrados que sobre ellas se construyan. Warwick y Brown (90) han encontrado que la distribución inhomogénea de impurezas en la oblea puede conducir a no uniformidades en las propiedades de transporte del material. Por ejemplo, se ha comprobado en el estudio de diodos emisores de luz

que variaciones en la concentración de las vacantes en el sustrato conducen a una degradación de los dispositivos (64,91). Asimismo, ha sido comprobada la influencia de las dislocaciones en el potencial umbral de los transistores FET (92).

Se han utilizado diferentes técnicas para la investigación de la homogeneidad de las obleas de GaAs, tales como el ataque químico que revela la distribución de dislocaciones (7); absorción infrarroja para el estudio de los niveles profundos, en particular la distribución del defecto EL2 en GaAs semiaislante (93,94,95); topografía de rayos X (96,97) y fotoluminiscencia (98,99) entre otras.

En general, se han encontrado perfiles de tipo U, W o M a lo largo del diámetro de la oblea para distintos parámetros físicos, tales como densidad de dislocaciones, resistividad eléctrica, tiempos de vida de portadores, etc. Estos perfiles ponen de manifiesto la inhomogeneidad de las obleas obtenidas por la técnica LEC.

La técnica de CL se ha utilizado asimismo en la investigación de la homogeneidad de obleas de semiconductores III-V. Domínguez-Adame y col (100) han estudiado la distribución espacial de vacantes y

dislocaciones a lo largo del diámetro de obleas de GaP por medio de las bandas de CL presentes en el material. En el caso del GaAs, la técnica de CL se ha utilizado principalmente en la investigación del GaAs semiaislante (61,90,101). Teniendo en cuenta que la intensidad de una banda de emisión está directamente relacionada con la concentración del centro que la origina, podemos obtener un perfil de un determinado defecto siguiendo el perfil de la intensidad de CL de la banda asociada al mismo. Según los resultados obtenidos, el GaAs dopado con Te presenta dos bandas de emisión de CL: la fundamental (1.49 eV) y la infrarroja (≈ 1.2 eV, dependiendo del dopado). Los perfiles a que dan lugar ambas bandas son en forma de U y U invertida respectivamente.

La luminiscencia de la banda fundamental está relacionada con la densidad de dislocaciones debido a la presencia de impurezas y vacantes que rodea las mismas, como hemos expuesto anteriormente. Sin embargo, el perfil de la emisión fundamental en la oblea tiene una forma de U y las dislocaciones siguen una variación en W, por lo tanto la correspondencia entre ambos es parcial (figs. III-2 y III-4). Es decir, en los extremos de la oblea hay una mayor densidad de dislocaciones y una mayor

intensidad de la CL fundamental. A medida que nos aproximamos al centro de la oblea, tanto la densidad de dislocaciones como la luminiscencia disminuyen, pero en el centro de la oblea se produce un descenso de la luminiscencia mientras que la densidad de dislocaciones aumenta de nuevo. Según este resultado podemos comentar que la luminiscencia fundamental no se debe totalmente a las dislocaciones ya que no se correlaciona completa sino parcialmente. Más adelante comentaremos este punto con más detalle.

Siguiendo el modelo de Frank y Gösele (64), si el núcleo de las dislocaciones atrapa vacantes de Ga, queda una zona alrededor de la dislocación con menos densidad de vacantes y aparece el halo brillante en la imagen de CL fundamental puesto que las vacantes actúan como centros de recombinación no radiativa. Por lo tanto, una región con mayor intensidad de CL fundamental equivale a una región con mayor densidad de dislocaciones y con menos concentración de vacantes. Si la luminiscencia sigue un perfil de U, las vacantes deberán seguir un perfil opuesto. Hemos realizado medidas de aniquilación de positrones con el fin de obtener un perfil de la densidad de vacantes en el cristal. El perfil resultante ha sido plano, pero el tiempo de vida de los positrones obtenido

en el cristal (239 ps) es algo mayor que el correspondiente al material libre de defectos (235 ps). En GaP, Domínguez-Adame y col (100) han obtenido el mismo tipo de perfiles para la luminiscencia fundamental (U) y la densidad de dislocaciones (W). Sin embargo, en GaP aparece una banda debida a un nivel profundo que presenta el perfil de U invertida y mediante la técnica de EAP han comprobado efectivamente que se trata de una banda asociada a vacantes, ya que el perfil del tiempo de vida de los positrones a lo largo de la oblea se corresponde con el de la banda del nivel profundo.

En cuanto a los resultados de la EAP obtenidos, en primer lugar, es necesario tener en cuenta que la concentración de vacantes existentes en el cristal puede no ser suficiente para producir una variación apreciable en el tiempo de vida de los positrones, respecto al cristal libre de defectos. Asimismo, las variaciones relativas de concentración de un punto a otro de la oblea pueden ser pequeñas para obtener un perfil a lo largo de la oblea. En segundo lugar, los positrones sólo serán atrapados por vacantes que estén en estado de carga neutro o negativo. Por lo tanto, el valor ligeramente modificado que hemos obtenido puede deberse al hecho de que los centros que actúan como trampas estén cargados

positivamente. Hughes y Narayanan (88) en un estudio mediante MET en GaAs altamente dopado con Te ($\approx 10^{18}$ cm⁻³), proponen la existencia del complejo dopante-divacante cargado positivamente, $\text{Te}_{\text{As}} - \text{V}_{\text{Ga}} - \text{V}_{\text{As}}$ ocasionado por las dislocaciones y que compite con la emisión fundamental. Medidas previas de espectroscopía de aniquilación de positrones (EAP) realizadas en GaAs tipo n asignan un valor de 250 ps para las vacantes de As (102,103). El valor encontrado de 239 ps en nuestras muestras sugiere que la concentración de vacantes de As no es suficiente para ser detectadas por la EAP. Las vacantes de Ga están cargadas positivamente, luego no se detectan, y la densidad de dislocaciones está por debajo del límite de detección de la técnica EAP. Por otra parte, la presencia de complejos cargados positivamente vacante-impureza también contribuye a que el tiempo de vida de los positrones no aumente de modo considerable.

La intensidad de la banda infrarroja presenta un perfil de U invertida a lo largo de la oblea. Hemos asociado esta banda a la presencia de complejos vacante-impureza. Por lo tanto, podemos deducir que la concentración de dichos complejos experimenta la misma variación y está de acuerdo con los resultados que muestran que éstos son los centros de recombinación que

compiten con la emisión fundamental.

Por lo tanto, de los perfiles obtenidos de la densidad de dislocaciones, emisión fundamental y emisión IR podemos concluir lo siguiente:

En los extremos de la oblea hay mayor densidad de dislocaciones. Como alrededor de las mismas se origina una zona pobre en defectos no radiativos, que son atrapados y caen en el núcleo de las dislocaciones, la intensidad de CL fundamental aumenta con las dislocaciones.

En el centro de la oblea, hay también una alta densidad de dislocaciones, y presentan el contraste de punto oscuro y halo brillante. Sin embargo, la CL fundamental no presenta el máximo central que muestra la densidad de dislocaciones. Ello es debido a que la concentración de defectos competitivos con la banda fundamental (complejos vacante-impureza) aumenta. Esto se observa en el perfil de la emisión de CL infrarroja que tiene forma de U invertida. En las imágenes de CL fundamental obtenidas encontramos que los halos que rodean las dislocaciones son más brillantes en el centro de la oblea que en los extremos, como consecuencia de que la emisión del fondo de la muestra ha disminuido (decrece la

emisión fundamental). Puede ocurrir que el atrapamiento de impurezas y/o vacantes por el núcleo de las dislocaciones sea el mismo, pero al haber una concentración superior de complejos $\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ en el centro de la oblea, la emisión de CL de la banda fundamental disminuya su contribución al fondo, debido a una concentración de defectos no radiativos competitivos con ella.

Por otra parte, la concentración de impurezas en una oblea crecida por la técnica LEC sigue una distribución de tipo W en la oblea (104,105). Si tanto en el extremo como en el centro de la oblea existe una concentración elevada de impurezas y de dislocaciones (perfiles en W), en ambas zonas de la oblea habría una concentración de complejos $\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ semejante. Puesto que en los extremos de la oblea la concentración de los complejos vacante-impureza disminuye, ello puede deberse a una menor concentración de vacantes en los extremos de la oblea. Efectivamente, podemos deducir del proceso de crecimiento LEC que el perfil de vacantes a lo largo del diámetro de una oblea es de U invertida. Como consecuencia de los gradientes térmicos aplicados al sistema, el centro del lingote está sometido a mayor temperatura que los extremos. Estos se enfrian más rápidamente y las temperaturas elevadas se mantienen durante más tiempo en

el centro del cristal, lo que da lugar a una mayor concentración de vacantes.

En la figura IV-2 se presenta un esquema de lo anteriormente discutido, en forma de resumen general.

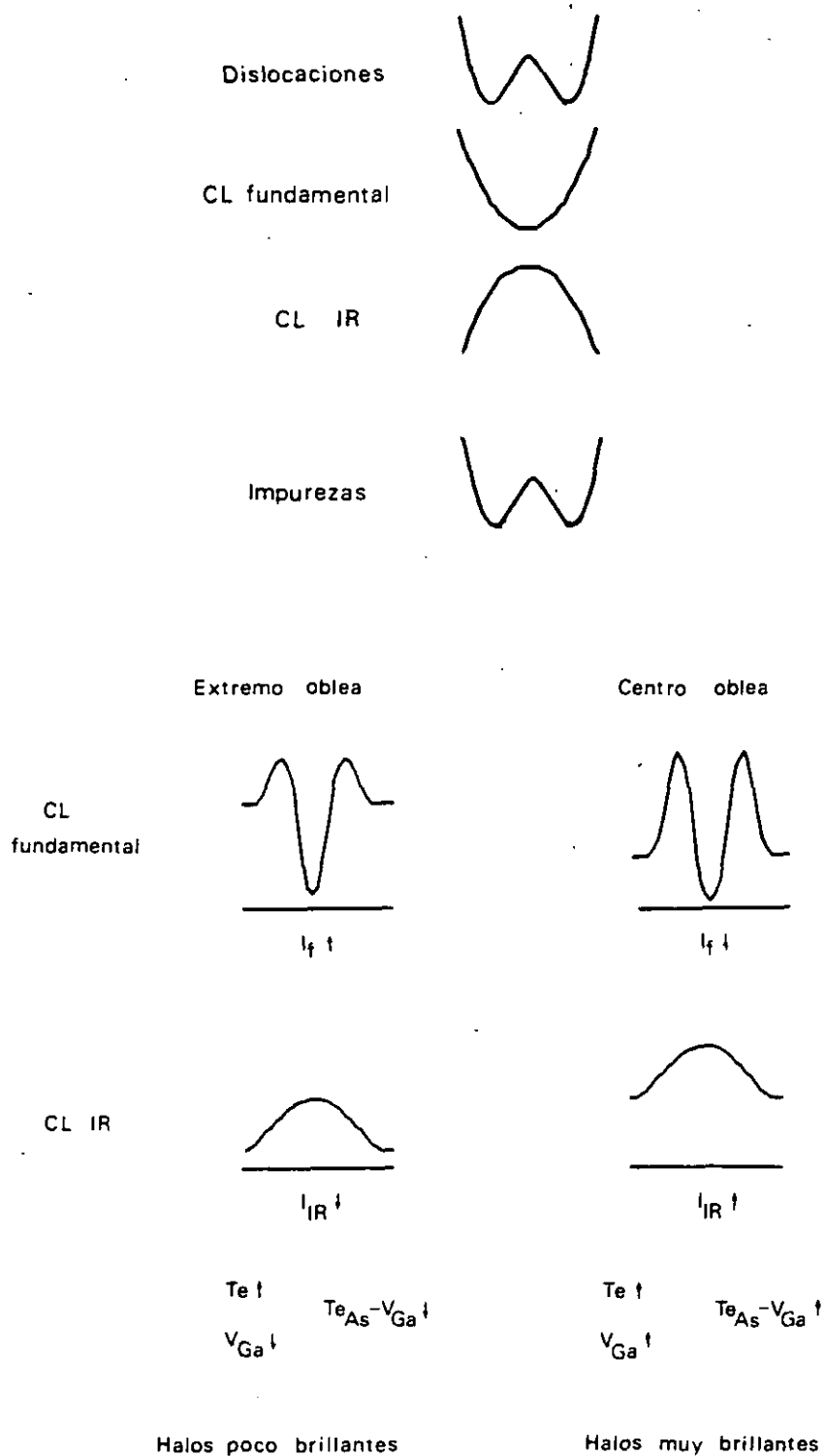


Figura IV-2. Esquema de los distintos perfiles obtenidos en obleas de GaAs:Te.

IV-3. Imágenes electroacústicas en GaAs semiconductor

En el capítulo anterior (secc. III-4) hemos señalado que no se observa ningún tipo de contraste en las imágenes electroacústicas obtenidas del GaAs dopado con Te, a pesar del nivel relativamente alto de señal EA encontrado. Sin embargo, como analizaremos en capítulos sucesivos, la señal electroacústica en GaAs semiaislante da lugar a unas imágenes EA con un contraste sorprendente. Con esto podemos deducir que la resistividad eléctrica o en general, la densidad de portadores juegan un papel importante en el mecanismo de generación de la señal EA en el GaAs.

Como ya hemos comentado, aún está por desarrollar una teoría que explique cuantitativamente los fenómenos observados en semiconductores en el MEAB. En esta Memoria contribuimos con aspectos cualitativos de la aplicación de la técnica MEAB a semiconductores y, en particular al GaAs.

El problema de las imágenes EA se encuentra principalmente en el mecanismo de generación de la señal

EA. Debido al espesor de las muestras utilizadas, la propagación de las ondas acústicas hacia el transductor no modifica de manera significativa las imágenes EA.

En el desarrollo de la técnica, en un primer lugar, sólo se consideraba el modelo de onda térmica para explicar el contraste de las imágenes EA. Rosencwaig y White (106) describen la aplicabilidad de la técnica en el estudio de regiones dopadas en Silicio, debido a las diferentes propiedades térmicas de las zonas dopadas respecto a las sin dopar. Asimismo, Bresse y Papadopoulos (107) estudian el efecto de la concentración de impurezas en la señal electroacústica en semiconductores III-V (InP y GaAs). Observan un aumento de la señal EA al incrementar el contenido de impurezas (Si o Be) en GaAs y concluyen que este efecto es debido a las variaciones en la conductividad térmica del semiconductor a través de la variación de la conductividad eléctrica, siguiendo el acoplamiento termoelástico como mecanismo de generación de la señal EA. Nuestros resultados muestran asimismo un incremento de la señal electroacústica con la concentración de dopado (fig. III-13) en el caso en que la intercara muestra-transductor no está conectada a tierra. Sin embargo no hemos observado contraste alguno en las imágenes EA debido a variaciones locales de la

concentración de impurezas ni debido a la presencia de dislocaciones.

Posteriormente, se han propuesto modelos alternativos en el caso de los semiconductores, acoplamiento por exceso de portadores y acoplamiento piezoeléctrico (ver Secc. II-3.1). Debido a la piezoelectricidad del GaAs, en general, la señal electroacústica tendrá contribuciones de ambos mecanismos de generación. En particular, estudios realizados sobre el campo piezoeléctrico producido por una línea de dislocación muestran que éste decrece como r^{-1} en la vecindad de la misma, y el radio efectivo de apantallamiento es de unos 150 Å (108,109). De acuerdo con esta teoría, este hecho podría explicar la falta de contraste de las dislocaciones aisladas en las imágenes EA. Más adelante veremos que las paredes de redes formadas por dislocaciones sí pueden observarse en el MEAB.

Consideramos ahora los distintos modos de conexión eléctrica. Ya hemos mencionado que es posible tener una señal EBIV en la salida del transductor junto con la verdadera señal electroacústica. En la obtención de una imagen EBIV se requiere una barrera Schottky en la superficie de la muestra para generar una región de

vaciamiento de carga y recoger así la carga inducida por la producción de pares electrón-hueco debidos al haz electrónico. Pues bien, en el caso de la MEAB, la carga inducida por el haz puede ser separada por campos eléctricos inherentes a la muestra, de tal modo que aparezca una señal EBIV en la superficie inferior de la muestra (42). Si la intercara muestra-transductor no está bien conectada a tierra, la señal EBIV puede pasar a través del transductor y ser amplificada. De hecho el aumento de la intensidad de la señal EA y el contraste suave observado en las imágenes EA de GaAs:Te con la configuración muestra-transductor de la figura III-12.a reflejan que hay una cierta señal EBIV superpuesta a la señal EA. Como es obvio, este problema surge cuando se analizan muestras semiconductoras. En el estudio de dispositivos con uniones p-n sobre Silicio mediante EBIC y MEAB, se observa que la señal EBIC interviene en la generación de la señal EA (111,112). Al conectar a tierra la intercara muestra-transductor la contribución EBIC queda eliminada y la dependencia de la señal EA con la frecuencia resulta un espectro de resonancias del sistema (fig.III-14). En semiconductores simples, como el Si, se ha comprobado que la señal acústica está originada principalmente por el mecanismo de exceso de portadores y que domina a la contribución térmica (46). En el caso de

semiconductores compuestos (GaAs, InP) hay que tener en cuenta también el acoplamiento piezoeléctrico. Sin embargo, se ha comprobado que la resistividad eléctrica es un factor importante que determina el grado de contribución de ambos mecanismos de generación de la señal EA en semiconductores (110). En los capítulos V y VI discutiremos esto con más detalle al analizar los resultados de MEAB obtenidos en GaAs semiaislante.

V. NATURALEZA Y DISTRIBUCION DE DEFECTOS EN OBLEAS
DE GaAs SEMIAISLANTE. RESULTADOS EXPERIMENTALES

V-1. CL infrarroja. Celdas de dislocaciones

Hemos investigado la catodoluminiscencia del GaAs semiaislante, tanto en muestras dopadas con cromo como sin dopar. La notación seguida es la que figura en la tabla II-1, de modo que S1 se refiere a la oblea de GaAs nominalmente sin dopar y S2 y S3 a las dopadas con Cr con concentraciones de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente siendo la oblea S3 la de mayor resistividad eléctrica.

En GaAs:Cr, la eficiencia en la emisión de CL disminuye al incorporar cromo al GaAs, por lo que el nivel de la intensidad de CL IR obtenida en estas muestras es bastante inferior al conseguido con las muestras de GaAs:Te, aun para corrientes de haz elevadas. Por otra parte, debido a la alta resistividad eléctrica del GaAs SI, hemos trabajado con corrientes de haz no demasiado altas (10^{-7} A) para evitar efectos de carga o un posible daño mecánico de la superficie por irradiación durante la observación del GaAs en el MEB. El nivel de intensidad de la CL emitida decrece a medida que aumenta la resistividad y la concentración de cromo en el GaAs.

Hemos realizado espectros de la emisión de CL IR en GaAs SI observando solamente la banda correspondiente a la emisión fundamental centrada en torno a 1.4 eV (885 nm) (fig.V-1). El espectro de CL obtenido con el haz de electrones desenfocado no presenta ninguna banda nueva de emisión infrarroja asociada a recombinaciones en las que intervengan niveles profundos como en el caso del GaAs:Te, a pesar de que experimentos de fotoluminiscencia confirman la existencia de al menos dos bandas IR en GaAs SI no dopado (68).

V-1.1. Imágenes de CL

En GaAs semiaislante, el contraste de las imágenes de CL revela una estructura de celdas asociada a la distribución de las dislocaciones en el cristal como se verá más adelante, en la que las paredes corresponden a zonas con una elevada densidad de dislocaciones y el interior a zonas con una densidad baja de dislocaciones. En las muestras de GaAs sin dopar (S1), el contraste es de paredes brillantes e interior de celdas oscuro. La estructura de celdas observada en las imágenes de CL de GaAs:Cr presenta un aspecto más irregular que en GaAs sin

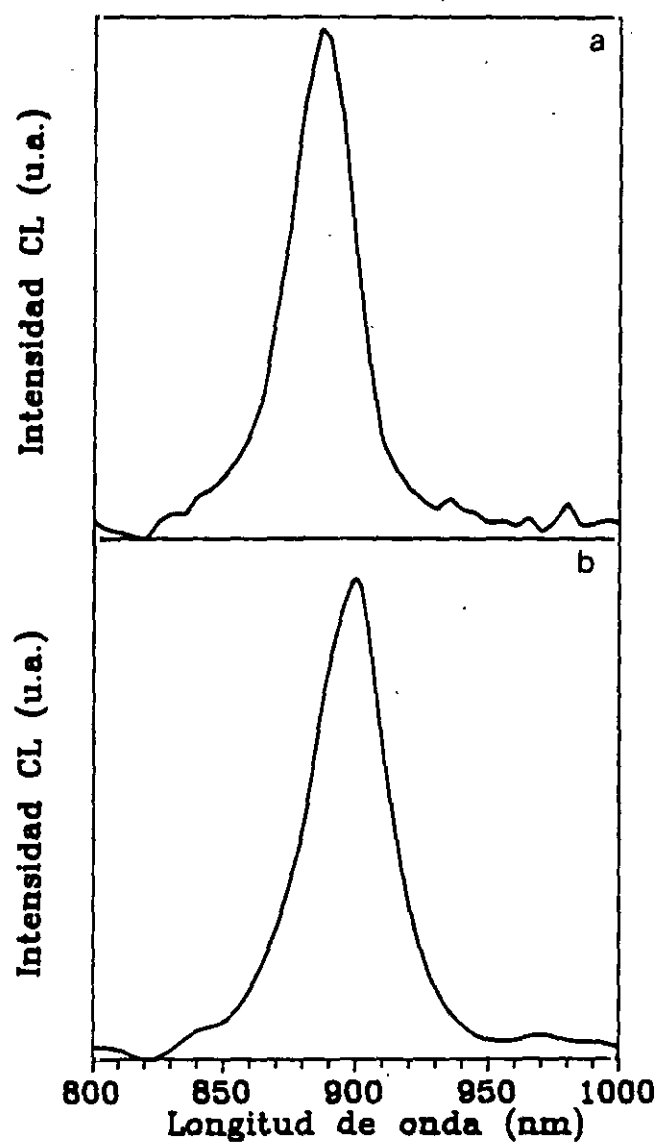


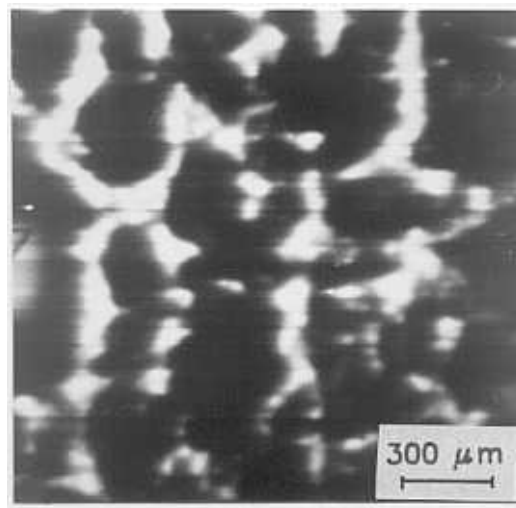
Figura V-1. Espectro de CL de muestras de GaAs semiaislante

a) sin dopar b) dopado con cromo.

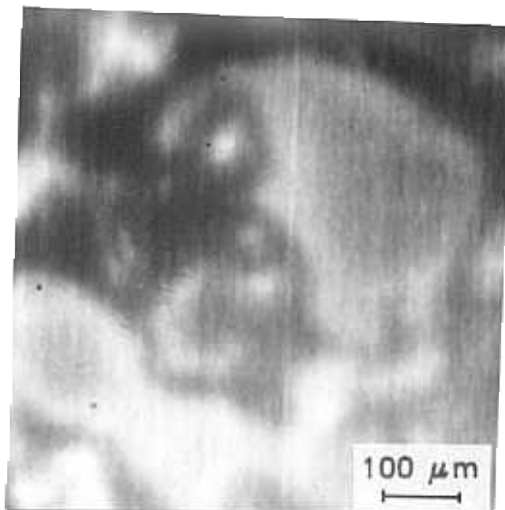
dopar. En las muestras de S2 hay zonas en las que es difícil distinguir las celdas ya que las imágenes presentan franjas oscuras y brillantes de formas irregulares aunque también tienden a aparecer zonas brillantes a modo de "islas" en el interior de las celdas, por lo que parece que se produce una inversión en el contraste de CL: celda brillante ("isla") y pared oscura con una tenue estructura brillante en su interior. En las muestras de S3 este fenómeno es más acusado y las paredes son prácticamente oscuras con pequeños puntos brillantes en su interior, mientras que las celdas son brillantes y de mayor tamaño que en S2. La figura V-2 presenta las imágenes de CL en las distintas muestras de GaAs semiaislante.

El tamaño de las celdas varía entre 150-350 μm en las tres muestras de GaAs SI, mientras que la anchura de las paredes depende del tipo de GaAs, encontrando un aumento de la misma de la muestra S1 a la S3. Los valores medidos de los tamaños medios de las celdas y paredes en las imágenes de CL son los siguientes:

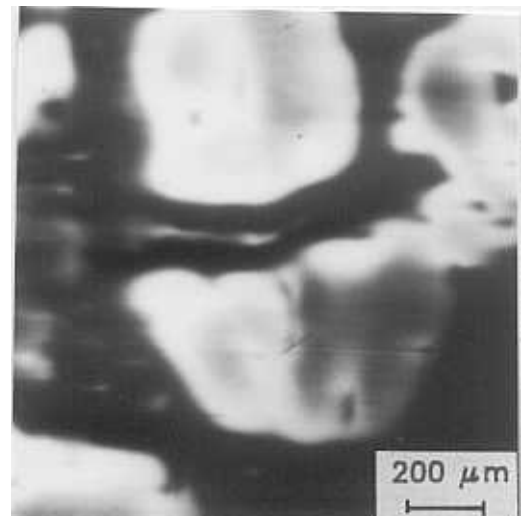
Muestra	Pared	Celda
S1	25 - 50 μm	150 - 300 μm
S2	50 - 125 μm	150 - 300 μm
S3	80 - 250 μm	250 - 350 μm



a



b

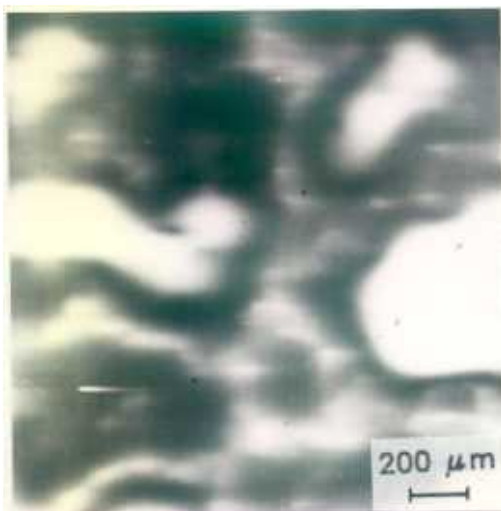


c

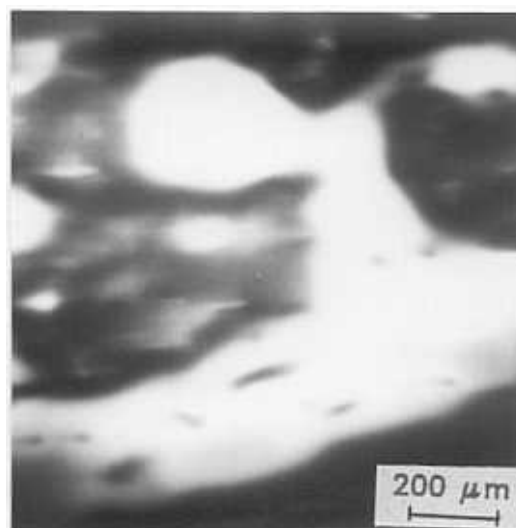
Figura V-2. Imágenes de CL de muestras de GaAs semiaislante
a sin dopar, b) dopada con Cr (S2) y c dopada con
Cr (S3).

donde en S2 y S3 la anchura de la pared corresponde a la zona oscura entre islas brillantes. Por otra parte, la distribución espacial de la CL en las muestras dopadas con Cr no es uniforme con la posición de la muestra en la oblea, ya que se observan variaciones en la disposición de las celdas de muestras correspondientes a un extremo de la oblea con respecto a muestras provenientes de una cierta distancia (la mitad del radio) del centro de la oblea, como puede observarse en la figura V-3. En el centro y en el extremo de la oblea (fig.V-3.a y c) son las "islas" brillantes con un fuerte contraste las que ocupan el interior de las celdas, mientras que parece que se mantienen las paredes de menos anchura brillantes como en S1, sin embargo, la imagen de la fig.V-3.b presenta las paredes oscuras con alguna zona pequeña brillante en su interior y las celdas brillantes son de gran tamaño.

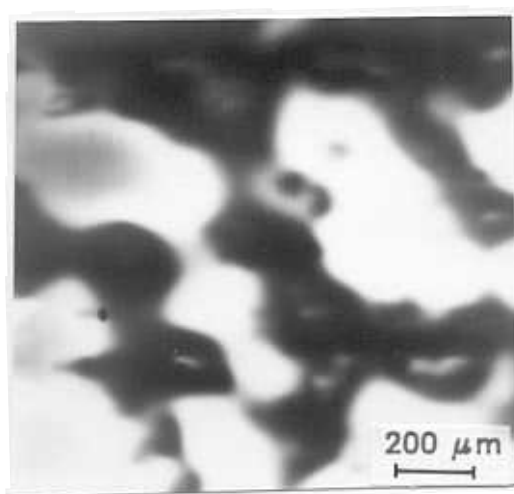
Hemos realizado micrografías de CL IR interponiendo el filtro RG-1000 entre la salida del microscopio y el detector de CL con el objeto de eliminar la emisión fundamental. A pesar de no haber obtenido un espectro de CL en el que se aprecie la presencia de otras bandas de emisión, la CL total filtrada da lugar a una imagen con un



entro



extremo



medio

Figura V-3. Imágenes de CL de la oblea S3 correspondientes a distintas posiciones en la oblea.

nivel de intensidad muy baja y con los mismos contrastes que la imagen de CL IR total.

Debido a la baja eficiencia de CL del GaAs SI, hemos realizado algunas observaciones de CL a baja temperatura con lo que se consigue una mayor definición en la resolución de las celdas. En el interior de las paredes brillantes aparece además un contraste de puntos oscuros en las muestras S1, que se corresponden con las dislocaciones individuales. La figura V-4 presenta una imagen de CL a baja temperatura correspondiente a una muestra de GaAs sin dopar.

V-1.2. Perfiles de CL en la oblea

Hemos obtenido los perfiles de la intensidad de CL en GaAs SI a lo largo de un diámetro de la oblea del modo descrito en III-1.1 para el GaAs:Te. El perfil de la intensidad de CL fundamental en la oblea S1 presenta una forma de W (fig.V-5.a), mientras que en las obleas S2 y S3 el perfil de la emisión de CL es de M (fig.V-5.b). Teniendo en cuenta que en las obleas crecidas mediante la técnica LEC se obtiene una distribución no uniforme de las dislocaciones en una oblea (normalmente de W, en GaAs:Te

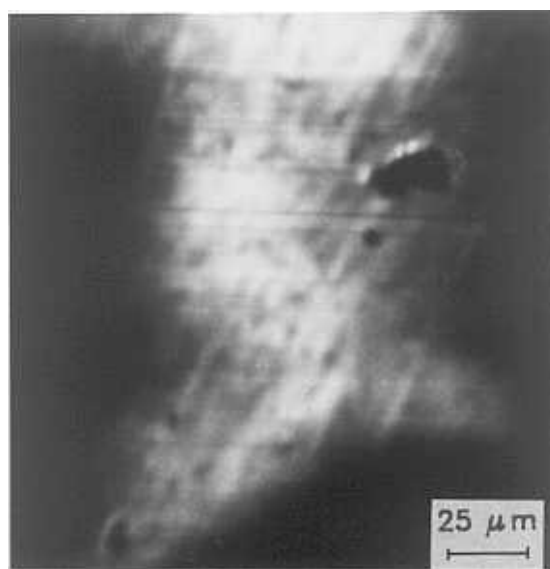


Figura V-4. Imagen de CL a baja temperatura (110 K) de una muestra de GaAs sin dopar

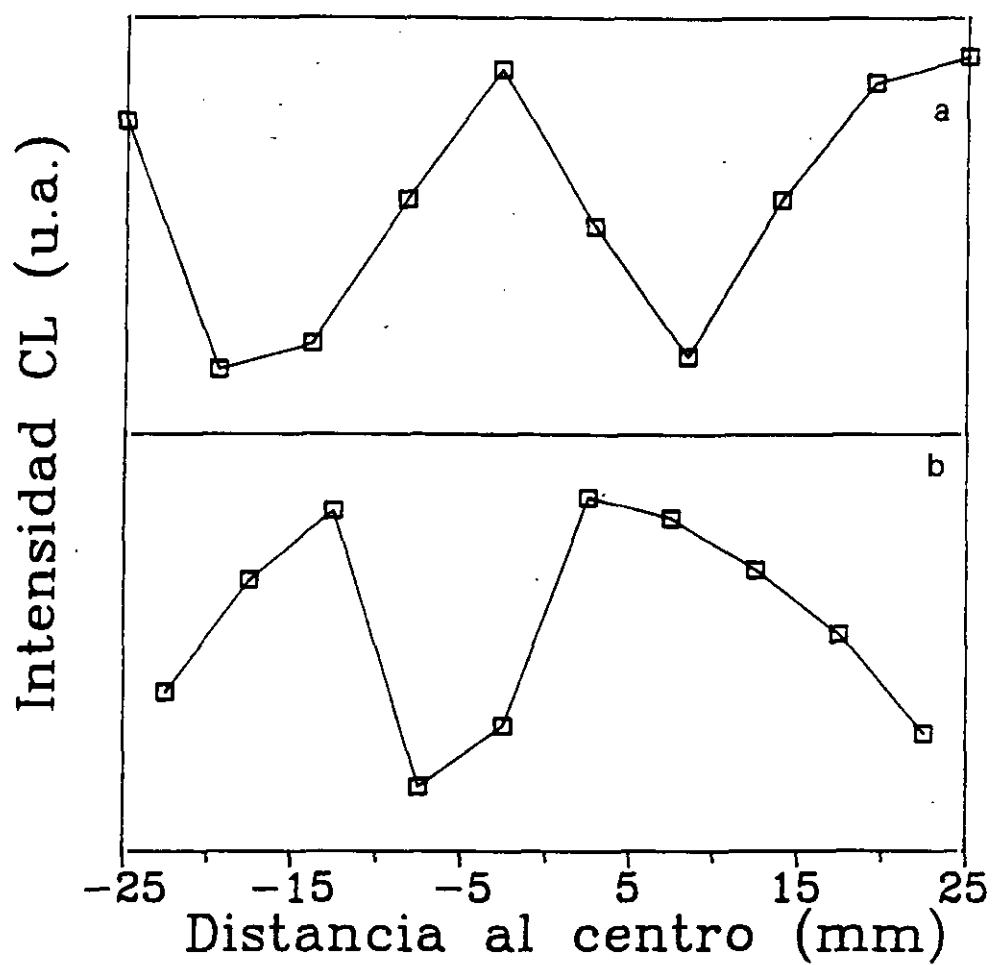


Figura V-5. Perfiles de la intensidad de CL fundamental a lo largo de las obleas a) GaAs sin dopar y b) GaAs:Cr.

ver fig III-4) y que en GaAs SI las dislocaciones se encuentran distribuidas formando celdas, hemos tratado de correlacionar las variaciones observadas en las celdas de distintas muestras de la oblea SI con la densidad de dislocaciones. Para ello, en GaAs sin dopar, a partir de las micrografías de CL de las 10 muestras correspondientes al diámetro de la oblea hemos calculado el tamaño medio de las celdas mediante un método de promedios. El tamaño medio de las celdas sigue una variación en forma de M, es decir, en el centro y en los extremos de la oblea las celdas son menores, mientras que a una cierta distancia del centro las celdas son de hasta 620 μm de diámetro. El inverso del tamaño de las celdas presenta un perfil de W, que se correspondería con el perfil de la densidad de dislocaciones como se discutirá más adelante. Ambos perfiles se muestran en la figura V-6.

V-2. Microscopía electroacústica en GaAs SI

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en GaAs semiaislante mediante la técnica MEAB. Cabe destacar que la intensidad de la señal EA proveniente de muestras SI es mayor que en muestras semiconductoras. Asimismo, en las imágenes de MEAB obtenidas se observa una

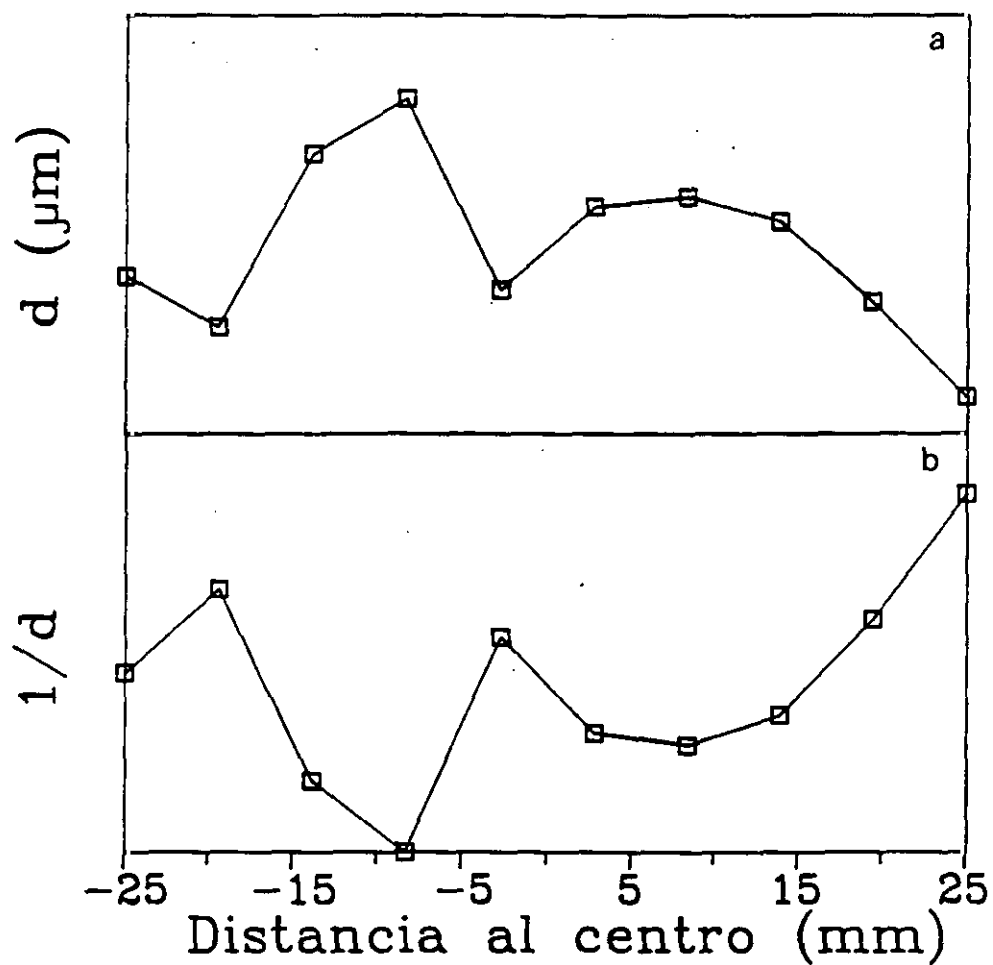


Figura V-6. a) Variación del tamaño medio de celda d , a lo largo de la oblea S1. b) Inverso de d , $1/d$ a lo largo de la oblea.

amplia gama de contrastes en las tres obleas de GaAs SI analizadas, mientras que, por el contrario, en GaAs:Te las imágenes EA no presentan contraste alguno como se ha descrito en el capítulo anterior.

Debido a que las obleas utilizadas tienen diferentes resistividades y diferentes concentraciones de impurezas (muestras dopadas con Cr), hemos podido hacer un análisis de la aplicabilidad de la técnica MEAB a este tipo de semiconductores.

V-2.1. GaAs sin dopar

En la observación del GaAs SI se ha trabajado a 30 keV de potencial acelerador y una corriente de haz de unos 10^{-7} A para obtener las micrografías electroacústicas. En estas condiciones, se consigue una señal EA con poco ruido, intensa y que da lugar a un contraste bien definido.

La figura V-7 presenta las imágenes EA y de CL de la misma zona de una muestra de SI. La frecuencia a la que se ha realizado la micrografía corresponde a una de las frecuencias de resonancia del sistema muestra-transductor y se ha realizado con la intercara muestra-transductor

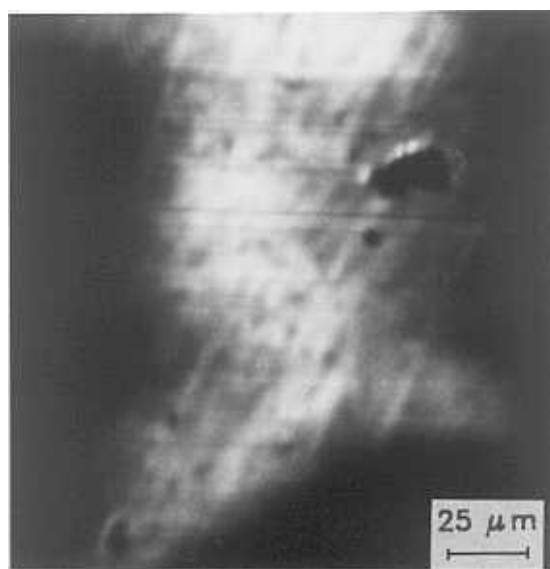


Figura V-4. Imagen de CL a baja temperatura (110 K) de una muestra de GaAs sin dopar

conectada a tierra. Puede observarse una inversión del contraste entre las micrografías de CL y EA en el modo de revelar la estructura de celdas, al mismo tiempo que la señal EA correspondiente al segundo armónico ($2f$) da lugar a imágenes acústicas con un contraste más suave y con más ruido debido a que la intensidad de la señal es de menor magnitud, pero también resuelve la estructura de celdas asociadas a las dislocaciones.

Hemos observado las muestras pertenecientes a un diámetro de la oblea en el transductor de mayor tamaño y hemos medido en el amplificador *lock-in* la intensidad de la señal EA tanto en el modo lineal como en el no lineal para una frecuencia de resonancia. Ambas señales experimentan una variación en forma de W a lo largo de la oblea al igual que la intensidad de CL fundamental.

Cuando la intercara muestra-transductor no está conectada a tierra, la intensidad de la señal acústica decrece al aumentar la frecuencia, aunque no lo hace según f^{-1} como en el caso del GaAs:Te, sino que sigue un decrecimiento exponencial del tipo $I_{EA} \propto \exp(-af)$. En este caso, sí se obtiene una imagen EA con un fuerte contraste que muestra las celdas de las dislocaciones. Recordemos que

en el GaAs:Te no se observan las dislocaciones aisladas mediante MEAB. La magnitud de la señal EA es elevada ya que no se eliminan contribuciones debidas a EBIV mediante el electrodo de la intercara muestra-transductor. El aspecto que presentan estas imágenes es similar al de CL, paredes brillantes y celdas oscuras. Asimismo, hemos estudiado los perfiles de la intensidad de la señal EA lineal y del segundo armónico en esta configuración. Para la señal EA lineal $A(f)$ resulta un perfil de W, mientras que en la no lineal se obtiene un perfil inverso, en forma de M. Ambos perfiles se presentan en la figura V-8.

V-2.2. GaAs dopado con Cromo

Hemos observado GaAs:Cr con dos concentraciones de impurezas diferentes, que dan lugar a GaAs semiaislante con distinta resistividad eléctrica. Hemos comprobado que la intensidad de la señal EA y el contraste aumentan con la resistividad de la muestra en GaAs:Cr. Asimismo, la incorporación del Cr al GaAs conduce a la aparición de nuevos tipos de contraste en las imágenes EA. Las imágenes EA de muestras de la oblea S2 presentan los mismos aspectos que la S3, aunque con un contraste más suavizado. Esto nos

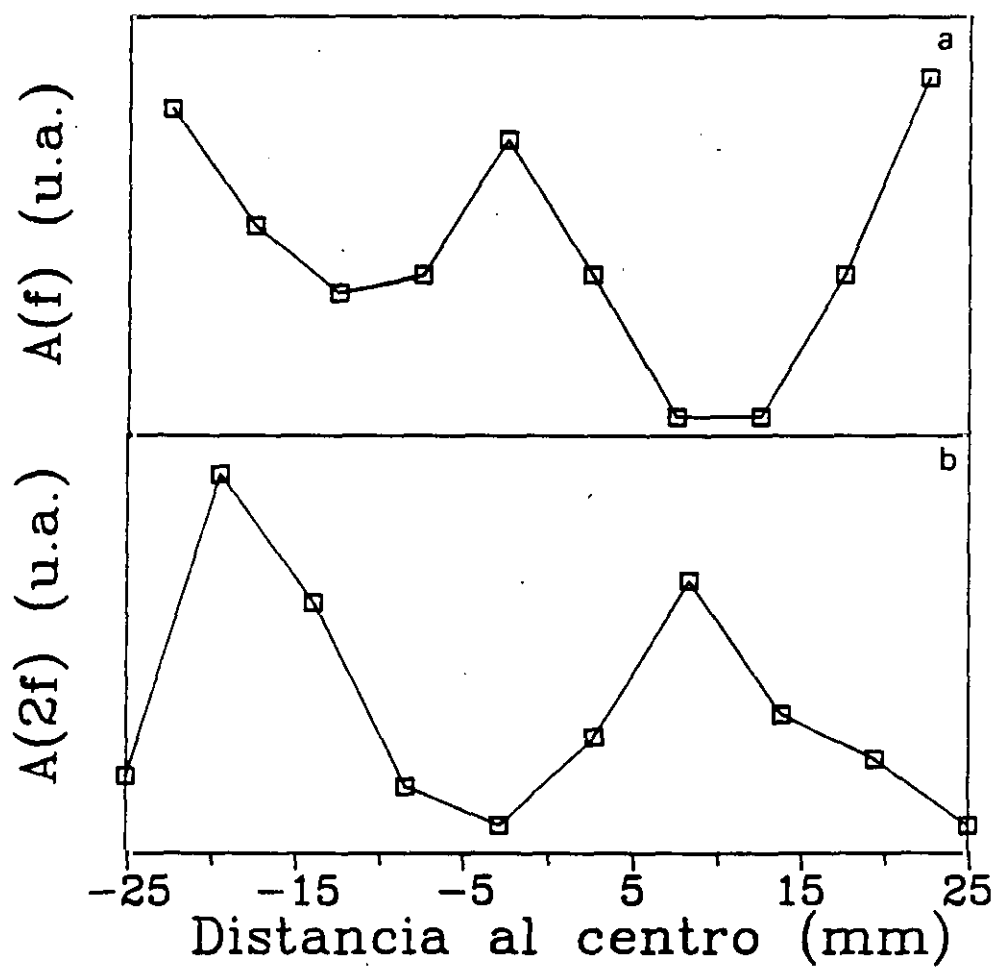


Figura V-8. Perfiles de la intensidad de la señal EA a lo largo de la oblea S1 sin contacto eléctrico entre la muestra y el transductor. a) $A(f)$ y b) $A(2f)$.

lleva a la conclusión de que la incorporación de Cr conduce a una no uniformidad de las propiedades físicas que afectan a la generación de la señal EA en este tipo de materiales. Debido a la alta resistividad eléctrica de las muestras, la contribución de la corriente inducida por el haz de electrones (señal EBIV) es considerable y realmente se obtienen imágenes EBIV en lugar de EA. Por este motivo, las imágenes EA de GaAs:Cr cuyas características describimos a continuación han sido realizadas con la intercara muestra-transductor conectada a tierra.

Si trabajamos con corrientes de haz no muy elevadas (dentro del margen de observación de la MEAB en GaAs del orden de 5×10^{-8} - 10^{-7} A) observamos un contraste de puntos brillantes sombreados que dan un aspecto de relieve en la imagen EA lineal. Estos puntos se encuentran agrupados formando las paredes de las celdas (fig.V-9) y alcanzan de 10 a 15 μm de tamaño. La figura V-10 presenta imágenes EA de una muestra de S3 para una corriente de observación elevada (10^{-6} A), junto con las imágenes acústicas se presenta la imagen de CL correspondiente a la misma zona. Las imágenes EA lineales revelan detalles adicionales en las paredes de las celdas y un tipo de contraste diferente al observado en CL. Aparecen unas franjas brillantes

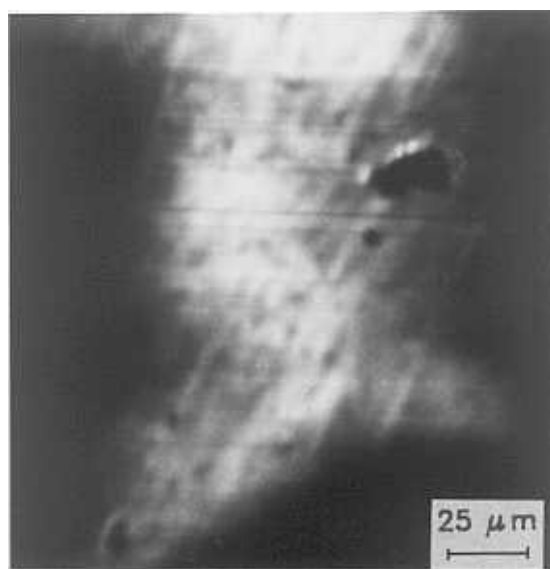
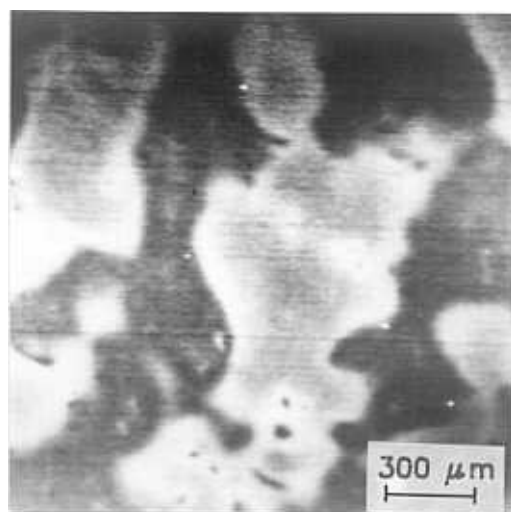
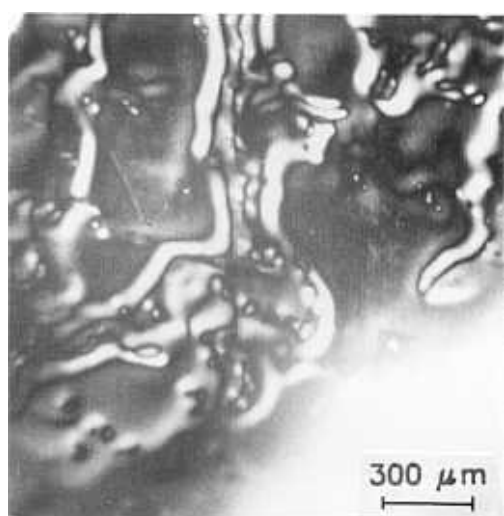


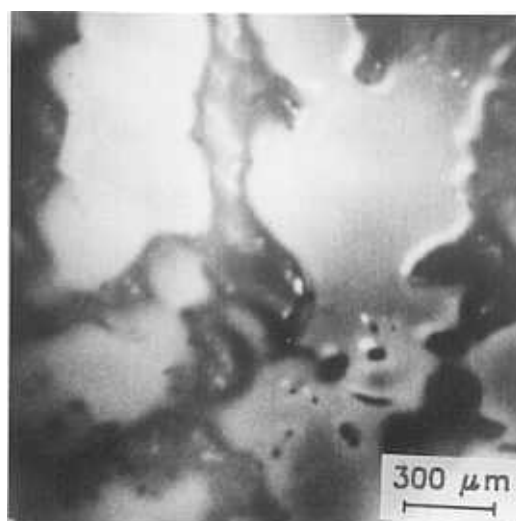
Figura V-4. Imagen de CL a baja temperatura (110 K) de una muestra de GaAs sin dopar



a



b



c

Figura V-10. Imagen EA de una muestra de GaAs:Cr de S3

a) CL, b) A(f) y c) A(2f).

intensas ($\approx 25-30 \mu\text{m}$) rodeadas de unos bordes oscuros ($5-10 \mu\text{m}$) perfilando la estructura de celdas (fig.V-10.b) junto con puntos brillantes en la frontera de las paredes de unas $30 \mu\text{m}$ de diámetro. Las imágenes EA no lineales en GaAs:Cr presentan el mismo tipo de contraste (paredes oscuras y celdas brillantes) que las imágenes de CL, aunque en las primeras puede observarse una estructura con un suave contraste brillante en el interior de las paredes de forma más clara que en las imágenes de CL (fig.V-10.c).

VI. GaAs SI. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

VI-1. Distribución de defectos en las obleas SI

Una parte importante de la investigación del GaAs en los últimos años se ha centrado en el estudio del material semiaislante debido a su creciente empleo en microelectrónica en donde su utilización como sustrato está muy extendido. La literatura relativa a las propiedades y la estructura del GaAs SI es abundante, pero no por ello es un tema cerrado, ya que aún quedan numerosas cuestiones por resolver. Por ejemplo la naturaleza del defecto EL2 y los mecanismos de los procesos en los que interviene no están perfectamente aclarados. El estudio del GaAs SI expuesto en esta Memoria no sólo trata del GaAs sin dopar sino que también tiene como objetivo el aclarar y ayudar a la comprensión del estudio del GaAs:Cr, así como completar las investigaciones del GaAs mediante las técnicas de CL y MEAB.

En primer lugar, trataremos de la estructura de celdas observada en el GaAs SI mediante diversas técnicas, en particular por CL y de los distintos defectos asociados con ellas, con lo que se describe la distribución a nivel microscópico de los defectos en las obleas. A continuación, analizaremos los distintos perfiles que reflejan las

variaciones de la intensidad de CL y del tamaño medio de las celdas de dislocaciones a lo largo de la oblea, lo que nos permite obtener una distribución a más escala de los defectos en las obleas.

1) GaAs sin dopar.

Las imágenes de CL IR obtenidas nos muestran que las inhomogeneidades debidas a defectos en el GaAs SI presentan una distribución en forma de estructura celular. Las celdas que aparecen en las imágenes de CL con la emisión fundamental se correlacionan con la distribución de dislocaciones en el cristal. En efecto, Kamejima y col (97) han investigado obleas de GaAs sin dopar mediante topografía de rayos X, ataque químico y CL comprobando la correspondencia entre los pocitos de ataque químico y las paredes de las celdas en las imágenes de CL. Las dislocaciones en muestras sin dopar (fig.V-2.a) dan lugar a zonas brillantes, lo cual es debido al hecho de que las dislocaciones absorben defectos puntuales y/o impurezas dejando regiones alrededor de ellas pobres en centros de recombinación no radiativos. Por lo tanto, en las zonas donde la densidad de dislocaciones es elevada la CL fundamental es mayor que la emisión de fondo de la muestra

con lo que las paredes de las celdas aparecen brillantes en las imágenes de CL (97,125). Sin embargo, en las imágenes obtenidas a baja temperatura pueden resolverse en las paredes brillantes pequeños puntos oscuros correspondientes a los puntos de emergencia de las dislocaciones individuales (fig.V-4) mostrando así que en los núcleos de las mismas se produce un incremento de centros no radiativos. En el capítulo IV hemos explicado los diferentes tipos de contraste a que dan lugar las dislocaciones en GaAs dopado con impurezas que aumentan la concentración de portadores en el cristal. En el caso del GaAs sin dopar hay que tener en cuenta las impurezas residuales presentes (C y Si principalmente) y los defectos puntuales nativos como responsables del contraste en las imágenes de CL.

El C, Si, O y Cr son entre otras las impurezas residuales más comunes en las obleas de GaAs crecidas por la técnica LEC (97). Se han estudiado mediante SIMS (Espectrometría de masas de iones secundarios) las fluctuaciones microscópicas de las concentraciones de estos defectos en el GaAs y se ha encontrado que el perfil del Si, O y Cr se corresponde con el perfil a que da lugar la emisión de CL fundamental. Es decir, las dislocaciones en

las paredes de las celdas actúan como atrapadoras de impurezas residuales (97). Dussac y col (93) han efectuado espectros de CL a muy baja temperatura (4 K) en GaAs SI no dopado intencionalmente observando que la emisión fundamental está compuesta por dos picos de emisión en los que intervienen los donadores superficiales (Si) y los aceptores residuales (C). Wakefield y col (101), a partir de los espectros de CL a baja temperatura en GaAs SI sin dopar, han confirmado el aumento de la concentración de carbono en las redes formadas por las dislocaciones. Por otra parte en el espectro de CL a 10 K se detecta una banda ancha centrada en torno a 1.6 μm debida probablemente al defecto EL2 (93). La imagen de CL obtenida con esta emisión presenta la misma distribución de celdas observada con la emisión fundamental, aunque con las paredes brillantes de menor anchura (93). Por tanto, en las paredes que configuran las celdas de dislocaciones, éstas provocan interacciones entre impurezas residuales y defectos nativos.

La correlación entre dislocaciones y EL2 ha sido objeto de controversia, sin embargo la opinión generalizada más reciente atribuye a las dislocaciones el estar relacionadas con el defecto EL2. Figielski (113) ha

estudiado la relación del defecto de antiestructura As_{Ga} con las dislocaciones concluyendo que la generación de éste se produce a través de la absorción de intersticiales de As en las dislocaciones. Asimismo, Wagner y col (114) han estudiado cuantitativamente la distribución espacial de los aceptores residuales en GaAs sin dopar encontrando una correlación directa con la distribución del defecto EL2. Brozel y col (115) al estudiar la distribución de las dislocaciones y del defecto EL2 concluyen que las concentraciones elevadas de EL2 en la vecindad de las dislocaciones están asociadas con la formación de la estructura de celdas de las mismas. Ya se ha comentado que el modelo de Jordan (6) (que considera las tensiones térmicas a que se ve sometido el cristal durante el proceso de crecimiento LEC) es adecuado para describir la generación de las dislocaciones, sin embargo no tiene en cuenta los posibles movimientos de las mismas. Las redes de dislocaciones observadas en CL se deben probablemente a interacciones mutuas entre ellas como ya se ha apuntado, por lo que el campo de deformación asociado a las mismas puede ser responsable del aumento de la concentración del defecto EL2 en las dislocaciones. Los resultados de Dobrilla (116) confirman esta hipótesis a través de la comparación de imágenes de absorción infrarroja y de ataque

químico del GaAs SI sin dopar. La distribución espacial del defecto EL2 sigue básicamente la estructura de las celdas de las dislocaciones, en las paredes se produce un incremento en la concentración de EL2 seguido de una región de hasta 150 μm con una concentración menor y en el interior de las celdas de gran tamaño ($> 400 \mu\text{m}$) se produce de nuevo un aumento de la concentración de EL2. Siguiendo con la distribución de este defecto nativo, Warwick y Brown (90) han obtenido una imagen con la emisión de CL centrada en 0.68 eV asociada al defecto EL2 (117) encontrando que en zonas de unas 20 μm alrededor de las paredes de las celdas se produce un decrecimiento de la intensidad de CL con respecto al interior de la celda, lo cual indica una disminución de la concentración de EL2 en la zona adyacente a las paredes de las dislocaciones. El origen de esta zona con menor concentración de EL2 se puede explicar mediante la existencia de una fuerza de largo alcance de carácter atractivo, bien de naturaleza electrostática o bien debida a las interacciones ocasionadas por el campo de deformación de las dislocaciones.

De lo anteriormente expuesto, podemos resumir los siguientes resultados: i) El defecto nativo EL2 y el carbono residual están correlacionados con las

dislocaciones, como lo muestran las imágenes de CL obtenidas con las bandas de emisión correspondientes (0.68 eV y 1.51 eV) (90,93). 11) En GaAs sin dopar la estructura de celdas de dislocaciones es prácticamente necesaria para la obtención del GaAs semiaislante (115).

De las observaciones realizadas en nuestras muestras descritas en el capítulo anterior podemos deducir que el contraste en las imágenes de CL que revela la estructura de celdas se debe a variaciones locales de la intensidad absoluta de la CL emitida. Este contraste se puede explicar por medio de la presencia de niveles en el intervalo de energía prohibido que den lugar a procesos de recombinaciones competitivos con las transiciones próximas al borde de banda, con lo que la intensidad de CL fundamental disminuye. Los defectos puntuales e impurezas del cristal son los responsables de dichos niveles en el intervalo de energía prohibida. En el caso de que las recombinaciones en las que intervienen estos centros profundos fueran radiativas, la imagen de CL asociada ofrecería un contraste invertido a la de CL fundamental (recordemos el caso de la emisión IR de los complejos vacante-impureza en GaAs:Te). En nuestros espectros de CL a temperatura ambiente no hemos detectado la presencia de

ninguna banda de emisión IR (la intensidad de la CL en ese rango de energías es muy baja). No obstante, hemos realizado imágenes de CL IR con el filtro RG-1000 en GaAs SI con el objeto de eliminar la emisión fundamental y hemos obtenido el mismo tipo de contraste aunque con un nivel de intensidad muy bajo. Este fenómeno ocurre tanto en las muestras dopadas con Cr como en las no dopadas. Por tanto, a partir de estas observaciones podemos deducir que los centros que compiten con la emisión fundamental no dan lugar a emisión de CL. En cuanto a la presencia de otros niveles en el intervalo de banda prohibida, el espectro de fotoluminiscencia del GaAs SI no dopado a baja temperatura revela la existencia de tres bandas de emisión: emisión fundamental (1.51 eV), una banda centrada en 0.8 eV y la banda de 0.68 eV (99). La banda de 0.68 eV ha sido asociada al defecto EL2 como ya se ha comentado. El origen la banda de 0.8 eV se supone debida a unos "microdefectos" de naturaleza aún no aclarada, pero posiblemente relacionados con las vacantes de galio del cristal (98). En los espectros de CL a baja temperatura sólo se han observado las bandas correspondientes a la emisión fundamental y la del nivel profundo EL2 (0.68 eV) (93,117), el nivel supuestamente inducido por las vacantes de galio no da lugar a emisión de CL. En el capítulo IV hemos comentado el

modelo que proponen Frank y Gösele (64) al sugerir las vacantes de Ga como centros de recombinación no radiativa que se distribuyen en torno a las dislocaciones en el GaAs. Asimismo, Govorkov y Kolesnik (80) al estudiar el contraste asociado a las dislocaciones en GaAs dopado con diferentes impurezas se han referido a las V_{Ga} como responsables del descenso de la emisión fundamental en zonas alejadas de las dislocaciones. Por tanto, en el origen del contraste en las micrografías de GaAs intervienen tanto las recombinaciones próximas al borde de banda como las recombinaciones entre el borde de banda y el nivel profundo asociado al EL2, pero parece que las V_{Ga} también están involucradas como centros de recombinación competitiva con la emisión fundamental.

La emisión de CL fundamental da lugar a paredes brillantes y celdas oscuras en las imágenes de CL (fig.V-2). Por tanto, a pesar de que las dislocaciones atraen centros no radiativos en su interior que provocarían un descenso de la luminiscencia, en las imágenes de CL las zonas brillantes se corresponden precisamente con las dislocaciones. La asociación de las dislocaciones en celdas conduce, pues, a una redistribución de los defectos puntuales que inhiben la emisión fundamental. En efecto, en

el análisis de la formación del EL2 o de defectos de antiestructura del tipo As_{Ga} (sí parece claro que el As_{Ga} sea parte importante del EL2) hemos visto que la interacción de las dislocaciones entre sí es un factor importante. El mecanismo propuesto para la generación del As_{Ga} aceptado generalmente (113,115) está basado en la siguiente reacción:



Según esta reacción un aumento en la tensión mecánica favorece la formación de EL2, hecho que ha sido comprobado al detectar un aumento de la concentración de EL2 al someter el GaAs a una deformación plástica (140,141). El aumento o disminución del As_{Ga} está controlado según (5.1) por la concentración de vacantes de galio presentes en el cristal. Esto implica que una zona con una concentración elevada de EL2 es equivalente a una región pobre en vacantes de Ga y viceversa. Medidas de absorción IR muestran efectivamente que la concentración de vacantes de Ga en las paredes de las celdas es menor que en el interior de las mismas (124). Las vacantes de Ga dan lugar a procesos de recombinación no radiativos que reducen la intensidad de la emisión de CL fundamental, originando el

contraste observado en las imágenes de CL. Por tanto, parece que son las vacantes de Ga y no los defectos de antiestructura los que originan los centros competitivos de luminiscencia con la emisión fundamental.

A continuación analizamos la distribución de los defectos asociados al contraste de las imágenes de CL a lo largo de la oblea. Tajima (99) ha evaluado los perfiles de intensidad de PL de las tres bandas de emisión observadas en GaAs SI no dopado. Tanto la emisión fundamental como la de 0.68 eV experimentan una variación en forma de W a lo largo de la oblea, mientras que la banda de 0.8 eV sigue un perfil de M (99,142). Teniendo en cuenta el carácter competitivo de la emisión fundamental con la de 0.8 eV, las vacantes de galio pueden ser los "microdefectos" de los que se habla en (98) responsables de la emisión de PL centrada en 0.8 eV. Una menor concentración de V_{Ga} en las paredes de las celdas favorece una mayor concentración del defecto EL2 en las mismas y el perfil de la distribución de EL2 en la obleas se corresponde con el experimentado por las dislocaciones en una oblea LEC (W).

Nuestras observaciones confirman los resultados anteriores, el perfil obtenido en la oblea S1

correspondiente a la emisión fundamental (fig.V-5.a) sigue la distribución de las dislocaciones, ya que las paredes (zonas donde se encuentran las dislocaciones) dan lugar a una emisión preferente de las recombinaciones próximas al borde de banda. Por otra parte, el tamaño medio de las celdas observadas en CL varía como una M a lo largo de la oblea (fig.V-6.a) que se corresponde con las variaciones de la banda de 0.8 eV de PL asociada a las vacantes de Ga. Si suponemos que la densidad de dislocaciones en las paredes de las celdas es uniforme en toda la oblea, efectivamente las variaciones en la densidad de dislocaciones a lo largo de la oblea se verán reflejadas en variaciones en el tamaño de las celdas, como hemos observado. El inverso de dicho tamaño variará por tanto como la densidad de dislocaciones en la oblea (fig.V-6.b) que presenta la forma de W . Por tanto, a partir de nuestros resultados podemos concluir que, efectivamente, las vacantes de galio se encuentran distribuidas espacialmente en el interior de las celdas de dislocaciones y no en las paredes, provocando una disminución de la CL fundamental en esas regiones.

ii) GaAs dopado con cromo.

Los metales de transición ocupan preferentemente las posiciones del Ga en el GaAs y dan lugar a centros aceptores profundos en el intervalo de energía prohibido, los cuales pueden compensar eléctricamente los niveles donadores superficiales debidos a impurezas residuales. Las propiedades eléctricas, tales como energías de activación y secciones eficaces de captura de estos centros profundos asociados a los metales de transición han sido investigados mediante diferentes técnicas (25,118). Asimismo se han efectuado medidas de fotoluminiscencia a muy baja temperatura, los espectros de PL muestran líneas de emisión características, dependiendo del metal de transición en la zona infrarroja del espectro. Sin embargo, es difícil una comprensión completa de las propiedades microscópicas de dichos centros, tales como estructura atómica, simetría y estado de carga, ya que los elementos de transición se pueden encontrar en diferentes estados de carga con respecto a la posición del nivel de Fermi y además presentan cierta tendencia a formar complejos con otras impurezas o defectos nativos existentes en el cristal. En lo que se refiere a las obleas de GaAs SI dopadas con cromo, el Cr se utiliza como impureza para obtener GaAs

semiaislante. Esta impureza da lugar a un nivel cercano al centro del intervalo de banda prohibida, 0.736 eV por encima de la banda de valencia (118). Puede encontrarse en estado neutro (Cr^{3+}) o una vez ionizado (Cr^{2+}) dependiendo de la posición del nivel de Fermi. La transición interna que da lugar al nivel ionizado: $\text{Cr}^{3+} + e_{\text{BC}}^- \Rightarrow \text{Cr}^{2+} + h\nu$ se observa en el espectro de PL del GaAs:Cr por medio de una banda de emisión infrarroja. La bibliografía que citamos a continuación se refiere a experimentos de fotoluminiscencia del GaAs SI dopado con cromo. No se han realizado medidas previas de CL en este tipo de muestras. Koschel y col (119) han estudiado la fotoluminiscencia del GaAs:Cr SI a baja temperatura (6 K) debida a niveles profundos encontrando dos bandas anchas de emisión centradas en 0.8 y 0.56 eV respectivamente, asociadas a transiciones en las que intervienen los niveles inducidos por el Cr. En particular, la banda de 0.8 eV presenta un pico muy agudo en 0.837 eV que corresponde a la línea de recombinación radiativa sin fonones. Esto indica que las transiciones radiativas en las que participan niveles profundos se produce una cooperación con los fonones de la red, ya que el acoplamiento es más fuerte cuanto más profundo es el nivel de la impureza en el intervalo de banda prohibida.

La identificación del centro responsable de la emisión de 0.837 eV ha sido objeto de controversia. Martín y col (118) han utilizado las técnicas DLTS y ODLTS para una completa caracterización eléctrica del nivel profundo originado por el Cr en el GaAs. A partir de sus medidas eléctricas obtienen un valor para la energía de ionización de los huecos ($E_T - E_V$) de 0.805 eV, donde E_T es la energía correspondiente al nivel asociado al Cr y E_V el borde de la banda de valencia. Este valor es más bajo que el máximo de la banda de emisión de PL observado en 0.84 eV (119), lo que parece indicar que esta emisión no corresponde a transiciones entre la banda de valencia y el nivel inducido por el Cr. Los resultados de Schmidt y Stocker (120) acerca del desdoblamiento de la banda de 0.84 eV observados en el espectro de PL al aplicar una tensión uniaxial conducen a atribuir dicha emisión de PL a transiciones ópticas internas entre niveles asociados al Cr. Posteriormente, Skolnick y col (121) y Uihlein y Eaves (122) en el estudio de la simetría del centro responsable de la emisión de 0.839 eV concluyen que dicho centro no es el Cr aislado sino un complejo del mismo con una vacante de arsénico, $\text{Cr}_{\text{Ga}} - \text{V}_{\text{As}}$. Hsu y col (123) han confirmado esta hipótesis en el estudio de la difusión de los átomos de Cr en GaAs:Cr sometido a tratamientos térmicos.

El espectro de CL que hemos obtenido en las muestras de GaAs:Cr presenta solamente la banda de emisión fundamental centrada en ≈ 885 nm (1.4 eV) (fig.V-1). Hemos realizado imágenes con la CL total emitida por las muestras S2 y S3 (Figs.V-1.b y c) en las que se observan zonas brillantes en el interior de las celdas. Un contraste similar al que presentan las imágenes de CL anteriores ha sido observado por Koschek y col (124) en GaAs SI sin dopar recocido a 1000° C durante 3 horas. En estas imágenes aparece una estructura con un borde brillante en el interior de las celdas, a las cuales nos hemos referido anteriormente como "islas", de modo similar a las imágenes de CL de GaAs:Cr. En el caso del GaAs sin dopar, la aparición de las "islas" después del recocido está relacionada con un aumento de la concentración del defecto EL2 en el interior de las celdas. Este aumento de EL2 requiere un exceso de átomos de As como son las paredes de las celdas o efectuar el tratamiento térmico en una atmósfera rica en As. Durante el recocido el As reacciona con las V_{Ga} para dar lugar al EL2 de acuerdo con la reacción (5.1). De este modo se produce un descenso en la concentración de las vacantes de Ga en el interior de las celdas, con lo que disminuye la concentración de centros no

radiativos que compiten con la emisión fundamental dando lugar a un aumento de la intensidad de la misma y por tanto aparecen zonas brillantes en las imágenes de CL. De modo análogo, las "islas" brillantes observadas en nuestras muestras de GaAs:Cr pueden estar originadas por la distribución de defectos que inhiben la emisión fundamental en las paredes de las dislocaciones. En este caso son las impurezas de cromo las que contribuyen a la aparición de dichos defectos.

Chin y col (125) han estudiado GaAs:Cr SI mediante la CL total. Los aspectos que observan en las imágenes son bandas de puntos oscuros de unas 2 μm de diámetro y regiones de más de 100 μm de tamaño libres de puntos oscuros junto con bandas brillantes. La presencia de los puntos oscuros está asociada con los puntos de emergencia de las dislocaciones, mientras que las bandas brillantes las atribuyen a variaciones de la concentración de impurezas. Este tipo de contraste es similar al observado en GaAs:Te con una concentración baja de dopante (estrias de dopado). Nuestras imágenes de CL de GaAs:Cr (S2 y S3) presentan más bien paredes oscuras donde se encuentran las dislocaciones rodeadas por grandes zonas brillantes (fig.V-3) como se ha descrito en el capítulo V.

Sin embargo, junto con la estructura de celdas no hemos observado estriaciones en el contraste de CL. Probablemente Chin y col (125) hayan examinado muestras de GaAs:Cr con una baja concentración de Cr. En nuestras muestras aparecen zonas brillantes en el interior de las celdas tanto en la imagen con la emisión fundamental como en la imagen con el filtro RG-1000 (fig.V-2) análogas a las observadas por Koschek y col (124) en GaAs sin dopar tratado térmicamente. Por otra parte, hemos podido comparar imágenes de CL de GaAs con distinta concentración de Cr. El contraste observado en S2 (fig.V-2.b) es más suave que en S3 (fig.V-2.c) y parece que se va produciendo una transición de paredes brillantes-celdas oscuras, como en el caso de S1, a paredes oscuras-celdas brillantes a medida que aumenta la concentración de cromo en el GaAs.

Kitahara y col (126) han comparado la variación de la densidad de los pocitos de ataque químico y las variaciones de algunas bandas de PL en GaAs SI LEC sin dopar y GaAs HB dopado con Cr. El perfil de la emisión fundamental (1.51 eV) en la oblea crecida HB es prácticamente plano, mientras que el asociado a centros profundos (0.8 eV) varía de forma suave como una U invertida, y que probablemente está relacionado con la

distribución de los defectos nativos y/o impurezas asociados a centros profundos.

El perfil que hemos obtenido con la emisión de CL fundamental en las obleas de GaAs:Cr presenta la forma de M, lo cual nos permite suponer que la señal de CL proviene principalmente del interior de las celdas de dislocaciones. Las micrografías expuestas en la fig.V-3 correspondientes a muestras pertenecientes a distintas posiciones en la oblea S3 reflejan una variación en el tamaño de las celdas. De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior acerca de las variaciones del tamaño de las celdas en la oblea de GaAs sin dopar, la distribución espacial de la luminiscencia indica que los centros competitivos con la emisión fundamental asociados a niveles profundos se encuentran distribuidos en este caso en las paredes de las celdas y no en el interior de las mismas. El cromo, como ya hemos visto, introduce un nivel profundo que actúa como inhibidor de la CL, dando lugar a las bajas eficiencias de CL observadas. De lo anterior podemos deducir que la distribución espacial del Cr a nivel microscópico se corresponde con la de las dislocaciones, que actúan como atrapadoras de impurezas. En cierto modo, podemos decir que el Cr actúa en el GaAs de manera similar al defecto EL2 en

el material sin dopar. Esto es, es responsable de la compensación eléctrica para obtener GaAs SI y se distribuye espacialmente en las dislocaciones. Sin embargo, el Cr sí actúa de centro competitivo con la emisión fundamental de CL, como se deduce a partir de las imágenes de CL obtenidas, mientras que en el caso del GaAs sin dopar, el defecto EL2 no parece ser el principal responsable de dicha inhibición sino más bien las vacantes de Ga que se encuentran preferentemente en zonas alejadas de las dislocaciones. Por tanto, el contraste de CL en GaAs:Cr invertido al observado en GaAs no dopado, se puede explicar como resultado de una diferente distribución de los defectos responsables de la inhibición de la CL fundamental. Los mecanismos de recombinación son asimismo diferentes, ya que en el GaAs no dopado, los niveles asociados a las vacantes de Ga y defectos de antiestructura actúan más bien como niveles de atrapamiento de los portadores excitados de las bandas de conducción y de valencia, mientras que en GaAs:Cr, los centros asociados al Cr presentan distintos niveles de energía y se pueden producir transiciones entre ellos que provocan la disminución de las recombinaciones radiativas. Estas conclusiones serán comentadas más adelante al estudiar el comportamiento de la señal electroacústica en este tipo de

materiales.

VI-2. Origen de la señal electroacústica en GaAs semiaislante

En el capítulo II-3 hemos presentado un resumen de los posibles mecanismos responsables de la señal electroacústica en semiconductores, a saber: mecanismo térmico, acoplamiento piezoeléctrico y acoplamiento electrostrictivo o de exceso de portadores. El estudio del GaAs tipo n y de GaAs semiaislante mediante la MEAB nos permite discutir acerca de la intervención de los mecanismos anteriores en la generación de la señal EA.

En GaAs:Te no hemos observado ningún tipo de contraste asociado a las dislocaciones individuales en las imágenes EA. Sin embargo, en GaAs SI, tanto sin dopar como dopado con cromo, se observa un contraste en las imágenes que da lugar a las celdas de dislocaciones que también se observan en CL (fig.V-7, V-10). Por tanto, hay dos fenómenos que contribuyen a la aparición de contraste en las imágenes EA de las muestras semiaislantes: la resistividad eléctrica elevada y la distribución de

dislocaciones formando una estructura de celdas muy definida. En el capítulo anterior hemos expuesto el alcance del posible efecto piezoeléctrico de una dislocación individual (108,109) que no da lugar a la aparición de contraste en las imágenes EA.

En cuanto a las posibilidades del mecanismo térmico de acoplamiento en semiconductores, Bresse y col (127) han estudiado GaAs tipo p (dopado con Be) con diferentes concentraciones de dopado mediante CL y MEAB. Han observado un fuerte aumento de la intensidad de la señal EA con la concentración de impurezas para $N_A > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ que atribuyen a variaciones en el acoplamiento electrón-fonón al aumentar la concentración de aceptores. Detectan asimismo un descenso en la intensidad de la CL fundamental para $N_A > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a la vez que se produce un aumento en la emisión de CL correspondiente a transiciones en las que intervienen niveles profundos en el intervalo de banda prohibida. Esta banda de emisión está asociada a recombinaciones radiativas entre estos niveles profundos y las bandas de conducción o de valencia, lo que implica la presencia de procesos de emisión de fonones. Bresse y col (127) proponen que el aumento de la señal electroacústica es debida a este tipo de procesos. Asimismo han estudiado

GaAs: Si encontrando la misma evolución en las intensidades de las señales EA y de CL que en GaAs:Be. El modelo descrito en (127) sugiere que las variaciones obtenidas en la señal acústica de una muestra a otra se deben a variaciones en la conductividad térmica K_T , basándose en la teoría del acoplamiento térmico que establece que $I_{EA} \propto K^{-1/2}$ (40). En efecto la conductividad térmica se ve afectada por la concentración de portadores en cuanto que influye en el recorrido libre medio de los fonones y por tanto en la contribución de la conductividad térmica de la red. En realidad, la conductividad térmica en los semiconductores tiene dos contribuciones principales: $K_T = K_e + K_l$, donde K_e es la contribución electrónica y K_l la contribución de la red. La contribución electrónica es una fracción muy pequeña de la total y sólo tendría un efecto significativo a temperaturas elevadas (128). Sin embargo $K_l = Cv_l/3$, donde C es la capacidad calorífica, v la velocidad media y l el recorrido libre medio de los fonones es la componente principal. En GaAs nominalmente sin dopar l es aproximadamente 80 nm. El efecto del dopante en el GaAs hace que disminuya el recorrido libre medio de los fonones hasta ≈ 5 nm (dependiendo de la concentración de impurezas), lo que tiene un efecto apreciable en K_l y por tanto repercute en la señal electroacústica (107). Las

observaciones de Bresse y col (127), no obstante ponen de manifiesto que el aumento importante de la señal EA se produce para concentraciones de dopado muy elevadas ($\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), pero no obtienen contraste debido a distribución de defectos en muestras con una concentración de impurezas de 10^{20} cm^{-3} . Nuestros resultados muestran ese incremento de la señal EA con la concentración del dopado en GaAs:Te, sin embargo, no hemos detectado variaciones de la señal acústica en puntos diferentes de una misma muestra. Las variaciones locales en la concentración de Te no son pues suficientes para provocar cambios apreciables en la K_T del GaAs y por tanto en la señal EA originada por el mecanismo térmico. En el caso del GaAs:Cr hemos observado igualmente un aumento de la intensidad de la señal EA con la concentración de Cr, aunque en este caso la conductividad térmica no se ve afectada por la concentración de portadores debido a que en un semiaislante esta concentración es bastante inferior a la de un semiconductor típico. Al no tener, los portadores un efecto apreciable en la conductividad térmica, en principio según el modelo propuesto por Bresse (107) la señal sería débil, sin embargo, en estas muestras, tanto en la S2 como en la S3, las micrografías EA presentan un fuerte contraste, además de una intensidad un orden de magnitud mayor que en

las muestras de GaAs:Te en contra de lo supuesto en (107), lo que pone de manifiesto la contribución de otros mecanismos en la generación de la señal EA y que dan lugar a la aparición del contraste en las imágenes EA. A continuación exponemos los factores que pueden hacer dominante la componente en la señal EA de un mecanismo concreto de generación en un semiconductor.

En general, la interacción entre ondas elásticas y portadores en un semiconductor puede producirse a través del potencial de deformación del cristal, como en el caso del silicio o germanio, y a través de las propiedades piezoeléctricas cuando el material presenta este fenómeno, como es el caso del GaAs (129). En un semiconductor piezoeléctrico, los diferentes tiempos de vida de los portadores excitados por el haz de electrones dan lugar a zonas con una carga local neta que conducen a la presencia de un campo eléctrico local, éste campo por medio del tensor piezoeléctrico origina una onda acústica que se propaga a través del semiconductor. La propagación de la onda acústica estará acompañada de un campo piezoeléctrico que, a su vez, actuará sobre los portadores móviles presentes en el cristal. El efecto de este acoplamiento entre la onda acústica y los portadores será mayor o menor

dependiendo de la frecuencia de la onda elástica y de la magnitud de la conductividad eléctrica del semiconductor (130). Normalmente se define la frecuencia de relajación de la conductividad como $\omega_c = \sigma/\epsilon$, cuyo inverso resultaría un análogo al tiempo de relajación en un dieléctrico, esto es, el intervalo de tiempo que caracteriza la restauración de la configuración de equilibrio en un sistema perturbado (129). Teniendo en cuenta que $\sigma = 1/\rho$, siendo ρ la resistividad, la frecuencia de relajación de los portadores en un semiconductor típico es $\approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ mientras que en un semiaislante $\omega_c \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$. Si la frecuencia de la onda acústica es $\omega \ll \omega_c$ (caso del GaAs:Te) los portadores se redistribuyen para alcanzar la situación de mínima energía en las bandas (interaccionando entre ellos) rápidamente según la frecuencia de 10^{11} s^{-1} de tal modo que su propio campo apantallará el campo piezoléctrico de la onda acústica, es decir, el campo eléctrico que acompaña la onda elástica no tendrá efecto sobre los portadores. Bajo estas circunstancias el semiconductor se comporta como si no fuera piezoeléctrico. Por otra parte, si la frecuencia de la onda acústica es $\omega \geq \omega_c$ (caso del GaAs SI) la distribución de portadores no apantallará el campo piezoeléctrico y se producirá un acoplamiento entre ambos. En este caso, el campo piezoeléctrico asociado a la onda

acústica puede ser tan intenso como el ocasionado por una onda elástica en un cristal aislante en el que no hay portadores libres. Por estos motivos, los fenómenos piezoeléctricos están asociados a materiales aislantes o de alta resistividad eléctrica. Por tanto, el mecanismo de acoplamiento piezoeléctrico juega un papel importante en la generación de la señal acústica en GaAs SI, mientras que en GaAs:Te la contribución del acoplamiento piezoeléctrico a la señal EA es muy débil como demuestran las observaciones que hemos llevado a cabo. Basándonos en estos razonamientos podemos explicar la diferencia de magnitud observada en la intensidad de la señal EA entre ambos tipos de muestras.

Por otra parte, hay que tener en cuenta el acoplamiento debido al potencial de deformación del cristal. Este tipo de acoplamiento aparece como consecuencia de la estructura de bandas del material, la propagación de una onda acústica conduce a una deformación del potencial cristalino. En el caso de ondas acústicas con una longitud de onda larga, el acoplamiento de la onda elástica con los electrones del cristal es proporcional al cuadrado del vector de onda k , esto es, proporcional al cuadrado de la frecuencia ($k \propto \omega$ para k pequeño) y a la magnitud de la constante del potencial de deformación

(131), mientras que el acoplamiento piezoeléctrico depende linealmente de la frecuencia (132). En consecuencia, la distinta dependencia con la frecuencia se manifiesta en que el acoplamiento debido al potencial de deformación sea más débil que el acoplamiento piezoeléctrico (133). Esto soporta el hecho experimental observado de que los niveles de la intensidad EA en GaAs:Te son más bajos que en GaAs SI, ya que en el primero la señal EA provendrá del mecanismo de generación mediante exceso de portadores y en el segundo predomina el acoplamiento piezoeléctrico.

Como ya hemos mencionado en el capítulo II Stearns y Kino (46) han evaluado la magnitud de la deformación elástica inducida en silicio a través del potencial de deformación al variar periódicamente la densidad de portadores en exceso mediante experimentos de fotoacústica, encontrando que la magnitud de la deformación encontrada debida a los portadores es mayor que la causada por el acoplamiento térmico.

De todo lo anteriormente expuesto, de acuerdo con las teorías que describen las interacciones entre ondas elásticas y portadores en un semiconductor y basándonos en los niveles de intensidad EA observados en nuestras

muestras de GaAs (GaAs:Te y GaAs SI sin dopar y dopado con Cr) podemos concluir lo siguiente en cuanto a los mecanismos de generación de la señal EA en semiconductores como el GaAs:

i) El mecanismo de acoplamiento termoacústico no es relevante en la generación de la señal EA en GaAs, aunque no se puede descartar una contribución en el caso del GaAs muy dopado con Te.

ii) Los mecanismos de exceso de portadores y acoplamiento piezoeléctrico son los que dan lugar a las principales contribuciones de la señal EA. La distribución de portadores en el semiconductor apantalla el efecto piezoeléctrico en el caso del GaAs:Te quedando el acoplamiento por exceso de portadores, a pesar de ser el GaAs un semiconductor piezoeléctrico, mientras que en GaAs SI el acoplamiento piezoeléctrico da origen a la contribución principal en la señal EA detectada.

Una vez discutidos los grados de intervención de los distintos mecanismos posibles de acoplamiento, pasamos a estudiar cómo intervienen los defectos existentes en el material en la formación del contraste en las imágenes EA.

En el caso de impurezas que dan lugar a centros profundos en el ancho de banda prohibida, como el Cr en el GaAs, se suele producir un fuerte acoplamiento de dichos niveles con la red (134). Esto conduce a una fuerte emisión de fonones en los procesos de recombinación, lo que origina un ensanchamiento en el espectro de las energías de los fotones que aumenta con la temperatura (29). En GaAs:Cr, la línea observada en 0.84 eV en PL es muy estrecha y se corresponde con una transición radiativa directa en la que no intervienen los fonones de la red (119). En GaAs SI sin dopar, el defecto EL2 ocasiona un nivel profundo en el intervalo de banda prohibida y es responsable de la banda de emisión de PL centrada en 0.68 eV que es de tipo gaussiano. La forma de esta banda ha sido estudiada por Tajima (135) por medio del modelo de la coordenada de configuración comprobando el acoplamiento con los fonones. Bresse y col (107) observan un aumento de la emisión de CL asociada a recombinaciones en las que intervienen centros profundos y lo correlaciona con el aumento de la señal EA. Todas estas observaciones implican que existe una relación entre las probabilidades de recombinación de los portadores en los distintos niveles del ancho de banda y la señal EA.

Nuestros resultados de CL y MEAB nos pueden ayudar a explicar los procesos de recombinación que tienen lugar al inyectar electrones en el GaAs y su influencia en la generación de la señal acústica. Hemos visto que al aparición de niveles profundos en el intervalo de energía prohibida puede conducir a la disminución de la CL fundamental tanto por medio de transiciones radiativas como no radiativas entre niveles profundos y borde de banda. En el caso del GaAs SI sin dopar, los centros competitivos con la emisión fundamental se encuentran en el interior de las celdas y por tanto las paredes de las dislocaciones se observan brillantes en las imágenes de CL, mientras que en GaAs:Cr es más bien en las paredes o en torno a ellas donde se encuentran los centros que inhiben la emisión fundamental. Por otra parte en GaAs sin dopar, existe otro centro profundo asociado al defecto nativo EL2 que sí da lugar a transiciones radiativas y que se encuentra distribuido en las paredes de las celdas. En cuanto a las imágenes EA de GaAs sin dopar y GaAs:Cr, la apariencia de la estructura de celdas es diferente, por tanto la presencia de distintos centros profundos radiativos y no radiativos en uno y otro tipo de GaAs SI repercute en el contraste observado en las imágenes EA. Böhm y Fischer (65) revisan los posibles mecanismos responsables de la

disminución de PL observada en las dislocaciones en GaAs y sugieren que lo que ocurre es una reducción del tiempo de recombinación no radiativa de los portadores. Dichos mecanismos son los siguientes: interacción del potencial de deformación, efecto piezoeléctrico, fenómenos Auger y emisión múltiple de fonones. Analicemos, pues, cada uno de ellos.

Celli y col (136) han calculado la influencia del campo de tensiones mecánicas alrededor de las dislocaciones en la estructura de bandas a través de la interacción del potencial de deformación en Ge, encontrando un nivel inducido por las dislocaciones 50 meV por debajo de la banda de conducción. En los espectros de CL no hemos encontrado bandas de emisión posiblemente relacionadas con estos niveles ni tampoco en (65) mediante PL. Por otra parte, ya hemos explicado que en el GaAs, las dislocaciones interaccionan con los defectos puntuales y las impurezas originando niveles localizados en el intervalo de banda prohibida. Estos niveles no sólo pueden intervenir en recombinaciones puramente no radiativas sino que también pueden dar lugar a emisión de CL (por ejemplo la banda de 0.68 eV en GaAs SI sin dopar).

El efecto piezoelectrico implica un aumento en el tiempo de recombinación radiativa (disminución de la CL fundamental), ya que en un semiconductor piezoelectrico, el campo de tensiones residuales provocado por las dislocaciones origina un campo eléctrico que separa las cargas en el cristal y reduce así la probabilidad de recombinación radiativa.

El efecto Auger y la emisión múltiple de fonones son tipos de recombinaciones intrínsecamente no radiativas que disminuyen el tiempo de recombinación no radiativa y efectivamente reducen al emisión fundamental de CL.

Entre los mecanismos que contribuyen al descenso de la emisión de CL se encuentran, por tanto, los que intervienen en la generación de la señal EA en semiconductores (interacción del potencial de deformación y acoplamiento piezoelectrico). Por lo que muestras que presentan una eficiencia baja de CL, bien porque el tiempo de recombinación radiativa aumente o bien debido al favorecimiento de procesos de recombinación no radiativa, pueden presentar una intensidad elevada de señal EA. Por este motivo, el GaAs SI origina una señal EA con más intensidad que el GaAs:Te, mientras que la emisión de CL es

superior en éste último.

A continuación analizamos los perfiles obtenidos de la señal EA en GaAs sin dopar. Recordemos, según lo expuesto en el capítulo anterior y la figura V-8, que los perfiles son en forma de W en el caso de $A(f)$ y $A(2f)$ con contacto y W y M para $A(f)$ y $A(2f)$ respectivamente, sin contacto en la intercara muestra-transductor. La señal EA en este último caso presenta una componente EBIV debida a las zonas de carga espacial generadas por el haz de electrones y la señal electroacústica debida a la piezoelectricidad del GaAs. La señal EBIV está directamente relacionada con la CL, en realidad dan lugar a los mismos tipos de contraste (137,138) y sigue las mismas variaciones de intensidad a lo largo de la oblea que la CL (W) (fig.V-5.a). Por tanto en el caso de no haber aislamiento eléctrico entre la muestra y el transductor, la contribución EBIV domina y se observa el perfil de W. En $A(2f)$ la componente EBIV es eliminada ya que es lineal y la señal EA obtenida puede ser debida a un acoplamiento electrostrictivo y/o provocada por irregularidades en las propiedades de transporte. El perfil de $A(2f)$ es inverso al perfil de las dislocaciones y sigue las variaciones del tamaño de las celdas en GaAs sin dopar (fig.V-6.a), es

decir proviene de regiones con menor densidad de dislocaciones. Por tanto, no se puede descartar la posibilidad de la existencia de diferentes campos eléctricos que acompañan la deformación elástica en las paredes de las dislocaciones y en las celdas, como consecuencia de un apantallamiento electrostático. Es posible que sean más bien las fuerzas de largo alcance de que hemos hablado en el apartado anterior para explicar la formación del defecto EL2 las que provoquen el contraste en las imágenes EA de las muestras SI en lugar de las propias dislocaciones. Por tanto, los cambios producidos en el cristal como consecuencia de la configuración de las dislocaciones en celdas son los responsables del contraste en las imágenes EA.

En el origen de la señal EA lineal en GaAs SI, podemos por tanto concluir que el mecanismo principal de generación es el acoplamiento piezoeléctrico. Las paredes de las celdas en las que se encuentran las dislocaciones actúan como barreras de potencial a modo de subfronteras de grano en cuanto que son zonas de acumulación de cargas eléctricas. Las variaciones locales de las tensiones mecánicas residuales en el GaAs dan lugar al contraste en las imágenes EA a través del acoplamiento piezoeléctrico.

Dobrilla y Blakemore (139) han obtenido mediante medidas ópticas la distribución de las tensiones residuales en obleas de GaAs crecidas mediante la técnica LEC observando una simetría cuaternaria. En GaAs SI sin dopar el tipo de contraste EA es opuesto al de CL y las paredes oscuras en las imágenes EA indican las zonas que dan lugar a una disminución de las recombinaciones radiativas (fig.V-7). En el caso del GaAs:Cr, la presencia del cromo alrededor de las dislocaciones hace que las variaciones en las tensiones mecánicas sean más acusadas. El radio iónico del cromo es menor que los radios atómicos del Ga y del As lo que provoca una deformación de la red cristalina. Por otra parte, como ya se ha descrito, los metales de transición pueden encontrarse en distintos estados de carga en el GaAs (Cr^{3+} , Cr^{2+}) con lo que se producen variaciones en las propiedades electrónicas del material. Los efectos electrónicos inducidos por estas impurezas pueden influir de modo significativo en las constantes elásticas del material a través del potencial de deformación (3) y pueden ser superiores a los efectos propios de la relajación elástica provocada por la incorporación de impurezas. En las imágenes EA lineales de GaAs:Cr se resuelve una estructura más compleja de pequeños puntos en las paredes que en GaAs no dopado (fig.V-9), probablemente debido a

cambios en el campo de tensiones originados por la presencia del cromo junto a las dislocaciones. Al aumentar la corriente del haz de electrones, el contraste de las imágenes EA es mucho más fuerte (fig.V-10) observando de forma muy definida las fronteras de las celdas de dislocaciones, demostrando así la sensibilidad de la técnica MEAB para detectar los campos de deformación ocasionados por la asociación de las dislocaciones. En el apartado anterior hemos sugerido la presencia de fuerzas de interacción de largo alcance entre las paredes y el interior de las celdas de las dislocaciones, pues bien, el contraste que aparece en las imágenes EA presenta precisamente en las fronteras de las celdas un contraste muy acusado que podemos interpretar como la manifestación de dichas interacciones entre paredes y celdas como consecuencia de la asociación de las dislocaciones formando la estructura celular.

Las imágenes no lineales, tanto en GaAs no dopado como en GaAs:Cr no presentan el contraste tan brusco de las imágenes lineales. El origen de la señal no lineal es debido al mecanismo de exceso de portadores que es intrínsecamente no lineal. Sin embargo, en GaAs no dopado, las imágenes EA, A(2f) (fig.V-7), presentan un aspecto muy

ruidoso y un nivel de intensidad bajo, lo que parece indicar que la señal sea un armónico de la $A(f)$ y no añade ningún mecanismo nuevo de generación. El contraste es además del mismo tipo que el de la imagen lineal. En GaAs:Cr, las imágenes no lineales no presentan el mismo aspecto que $A(f)$, en cambio son muy similares a las imágenes de CL (fig.V-10). Esto indica que efectivamente el acoplamiento electrostrictivo o de exceso de portadores interviene también en la generación de la señal EA, $A(2f)$.

La distinta dependencia observada de la intensidad de la señal EA con la frecuencia en el caso de que la intercara muestra-transductor no esté conectada a tierra en muestras de GaAs:Te y GaAs SI puede ser debida al origen diferente de ambas señales EA. La dependencia f^{-1} observada en GaAs:Te corresponde, en un modelo sencillo, a la respuesta del sistema muestra-transductor cuando se le aplica una fuente de corriente oscilante, simulando el sistema a una asociación de resistencia y capacitancia en paralelo. La curva resultante se muestra en la fig.III-13 mediante la línea de puntos. En el caso del GaAs SI, la alta resistividad eléctrica del mismo hace que el sistema sea más complejo y el ajuste a una dependencia del tipo f^{-1} no sea adecuada, la señal EA decrece más bien según una

función exponencial $\exp(-af)$. Sería necesario un desarrollo matemático de la teoría que explicara la dependencia observada con la frecuencia de la señal EA en la investigación de los mecanismos de generación involucrados en el origen de la señal electroacústica.

VII. CONCLUSIONES

Los estudios realizados sobre el GaAs presentados en esta Memoria aportan información acerca de la naturaleza de defectos (dislocaciones y defectos puntuales) en obleas de GaAs semiconductor y GaAs semiaislante. Se ha prestado atención tanto a la distribución a escala microscópica como al estudio de la uniformidad de las obleas de GaAs crecidas mediante la técnica LEC. El empleo de la CL y la MEAB de forma combinada nos ha permitido analizar en qué casos resulta más adecuada la utilización de una u otra técnica para la caracterización del material concreto objeto de estudio. Se han obtenido resultados nuevos tanto acerca de las posibilidades de aplicación de estas técnicas a los semiconductores III-V como sobre la caracterización de las obleas mencionadas de GaAs. A continuación presentamos de forma esquemática las principales conclusiones obtenidas en este trabajo:

1) En las muestras de GaAs:Te hemos obtenido diferentes formas de contraste de CL dependiendo de la concentración del dopante. Para concentraciones bajas de Te aparecen estrias de dopado superpuestas al contraste ocasionado por las dislocaciones. Al incrementar la concentración de Te se observa un contraste de pequeños

puntos oscuros en el fondo de las imágenes de CL que no está asociado con los puntos de emergencia de las dislocaciones sino más bien a precipitados del dopante.

ii) En los espectros de CL realizados a baja temperatura en GaAs:Te aparece junto con la banda de emisión fundamental una banda ancha infrarroja centrada en torno a 1.2 eV (1 μm) asociada a centros profundos en los que interviene el dopante y de caracter competitivo con la emisión fundamental. Se han propuesto como responsables de dichos centros los complejos de tipo $\text{Te}_{\text{As}} - \text{V}_{\text{Ga}}$.

iii) Hemos observado variaciones en el máximo de la banda IR con la concentración de impurezas en GaAs:Te. Estas variaciones junto con los distintos contrastes en las imágenes de CL según la concentración de Te pueden ser originados por la formación de distintos complejos como resultado de la interacción del dopante con defectos puntuales existentes en el GaAs, tales como $\text{Te}_{\text{As}} - \text{V}_{\text{Ga}}$ o la asociación de Te con dos vacantes $\text{Te}_{\text{As}} \text{V}_{\text{Ga}} \text{V}_{\text{As}}$ propuesto para GaAs con una concentración alta de Te.

iv) La espectroscopía de aniquilación de positrones nos ha permitido detectar la presencia de defectos tipo

vacante en GaAs:Te al obtener un tiempo de vida de los positrones (239 ps) superior al estimado para el material libre de defectos. Los centros responsables de la aniquilación de los positrones pueden ser vacantes de As o complejos vacante-impureza. Sin embargo, no ha sido posible detectar variaciones a lo largo de la oblea de la distribución de dichos defectos mediante la EAP probablemente debido a que dichas variaciones de una muestra a otra no son apreciables dentro de la resolución de la técnica.

v) La distribución espacial de los complejos vacante-impureza a escala microscópica ha sido observada en las imágenes de CL realizadas con la banda de emisión IR. Se detecta un aumento de la emisión IR en el núcleo de las dislocaciones, mientras que la emisión fundamental decrece en el interior de las mismas. Por tanto, los complejos vacante-impureza se encuentran distribuidos en el núcleo de las dislocaciones y no en zonas alejadas de las mismas donde aparecen los pequeños puntos oscuros en la imagen de CL fundamental de las muestras de GaAs:Te más dopadas.

vi) La no homogeneidad de las obleas de GaAs:Te ha sido puesta de manifiesto a través de los perfiles de las distintas bandas de emisión a lo largo de la oblea. La distribución de dislocaciones presenta una forma de W, que no se corresponde completamente con el de la emisión fundamental que varía como una U a lo largo de la oblea. La emisión IR presenta un perfil opuesto al de la CL fundamental, lo que indica que los complejos vacante-impureza son los responsables de la inhibición de la luminiscencia en el núcleo de las dislocaciones.

vii) La luminiscencia en GaAs SI presenta grandes inhomogeneidades a nivel local como consecuencia de la estructura de celdas que forman las dislocaciones. Hemos observado diferentes formas de contraste en muestras sin dopar (paredes brillantes) y en muestras dopadas con cromo (paredes oscuras) ocasionadas por una distribución espacial diferente de los centros competitivos con la emisión fundamental. En GaAs SI sin dopar son las vacantes de Ga los centros propuestos como responsables de la disminución de la CL distribuidos en el interior de las celdas de dislocaciones, mientras que en GaAs:Cr, es el cromo el responsable de la inhibición de la CL y se encuentra distribuido en las paredes de las dislocaciones.

viii) Se ha puesto de manifiesto que el grado de intervención de los distintos mecanismos en la generación de la señal electroacústica (EA) en GaAs depende de la resistividad eléctrica del material, encontrando que el acoplamiento piezoeléctrico es el principal responsable de la señal EA en el caso del GaAs SI. Esto explica el contraste observado en las imágenes EA en este material. La señal EA aumenta con la concentración de Cr en el GaAs junto con la aparición de nuevas formas de contraste en las imágenes EA que pueden estar provocadas por las modificaciones del campo de tensiones mecánicas asociadas a las dislocaciones al introducir cromo en el GaAs. Por otra parte, las fuerzas de atracción entre el defecto nativo EL2 y las dislocaciones en GaAs SI no dopado pueden ser las responsables del contraste observado en las imágenes EA en este material a través del mecanismo de acoplamiento piezoeléctrico.

ix) Hemos observado un aumento de la intensidad de la señal EA con la concentración de impurezas en GaAs:Te. Sin embargo, en las imágenes EA no se detectan las dislocaciones ni las estrias de dopado observadas en CL. El aumento de la señal EA puede estar relacionado con

variaciones en la conductividad térmica del GaAs al incrementar la concentración de impurezas. Por otra parte, el campo piezoeléctrico asociado a dislocaciones aisladas es de corto alcance por lo que no es observable en la MEAB, y los posibles efectos piezoeléctricos inducidos por el campo de deformación de las dislocaciones en GaAs:Te se ven apantallados por la distribución de portadores del semiconductor.

x) La aparición de un contraste en las imágenes no lineales en GaAs:Cr similar al observado en CL nos conduce a sugerir que el mecanismo de acoplamiento por exceso de portadores interviene de forma significativa en la generación de la señal EA.

xi) La no uniformidad de las obleas de GaAs se pueden evaluar también mediante la técnica MEAB como ponen de manifiesto nuestras observaciones. Las señales lineal y no lineal a lo largo de la oblea experimentan una variación en forma de W y M respectivamente en GaAs sin dopar cuando la intercara muestra-transductor no está conectada a tierra. La señal $A(2f)$ aumenta en el interior de las celdas de las dislocaciones ya que presenta el mismo perfil que el tamaño medio de las celdas observadas

en CL en GaAs sin dopar y que la intensidad de CL fundamental en GaAs:Cr. Por tanto, se ha puesto de manifiesto que los mecanismos que favorecen un aumento de la señal EA son asimismo responsables de una disminución de la luminiscencia. Sin embargo, no siempre las imágenes de CL y EA son opuestas. La técnica de MEAB resulta pues, adecuada para la observación y estudio de semiconductores con una eficiencia baja de CL y en particular útil en la investigación de material semiaislante.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S Miyazawa, Y Ishii, S Ishida y Y Nanishi, Appl.Phys.Lett. 43 853 (1983)
- (2) G Arlt y P Quadflieg, phys.stat.sol. 25 323 (1968)
- (3) R W Keyes, Sol.Stat.Phys. 20 37 (1967)
- (4) J S Blakemore, J.Appl.Phys. 53 R123 (1982)
- (5) C R M Grovenor "Microelectronic Materials", Adam Hilger, Bristol 1989
- (6) A S Jordan, J.Cryst.Growth 49 631 (1980)
- (7) R T Chen y D E Holmes, J.Cryst.Growth 61 111 (1983)
- (8) H J von Bardeleben, J C Bourgoin y D Stievenard, Appl.Phys.Lett. 53 1089 (1988)
- (9) D E Holmes, R T Chen, K R Elliot y C G Kirkpatrick, Appl.Phys.Lett. 40 46 (1982)
- (10) J C Bourgoin, H J von Bardeleben y D Stievenard, J.Appl.Phys. 64 R65 (1988)
- (11) A Mircea y A Mitonneau, Appl.Phys. 8 15 (1975)
- (12) E R Weber, H Ennen, U Kaufmann, J Windscheif, J Schneider y T Wosinski, J.Appl.Phys. 53 6140 (1982)
- (13) A G Cullis, P D Augustus y D J Stirland, J.Appl.Phys. 51 2556 (1980)
- (14) L B Ta, H M Hobgob, A Rohatgi y N R Thomas, J.Appl.Phys. 53 5771 (1982)

- (15) J R Wagner, J J Krebs, G H Stauss y A M White,
Solid State Commun. 36 15 (1980)
- (16) N R Goswami, R C Newman y J E Whitehouse, Solid
State Commun. 40 473 (1981)
- (17) H Baemuler, U Kaufmann y J Windscheif,
Appl.Phys.Lett. 46 781 (1985)
- (18) U Kaufmann, J Windscheif, M Baemuler, J Schneider y
F Köhl, "Semiinsulating III-V Materials" (Shiva,
NY, 1984) 245
- (19) J Lagowski, H C Gatos, J M Pasey, K Wada, M
Kaminska y W Walukiewicz, Appl.Phys.Lett. 40 342
(1982)
- (20) G A Baraff y M Schlütter, Phys.Rev.Lett. 55 2340
(1985)
- (21) J F Wager y J A van Vechten, Phys.Rev.B 35 2330
(1987)
- (22) B K Meyer, D M Hofmann, J R Niklas y J M Spaeth,
Phys.Rev.B 36 1332 (1987)
- (23) H J von Bardeleben, D Stievenard, D Deresmes, A
Huber y J C Bourgoin, Phys.Rev.B 34 7192 (1986)
- (24) T Figielski, phys.stat.sol.(a) 102 493 (1987)
- (25) B Clerjaud, J.Phys.C: Solid State Phys. 18 3615
(1985)
- (26) Reed-Hill "Principios de Metalurgia", Compañía

Editorial Continental, Segunda Edición, México
1980, 251

- (27) A G Elliot, D Vanderwater y C Wei, Materials Science and Engineering B1 23 (1988)
- (28) S M Davidson, Journal of Microscopy, 110 177 (1977)
- (29) D B Holt y F M Saba, Scanning Electron Microscopy, III 1023 (1985)
- (30) B G Yacobi, D B Holt, J.Appl.Phys. 59 R1 (1986)
- (31) Jones SEM III 309 (1973)
- (32) E Brandis y A Rosencwaig, Appl.Phys.Lett. 37 98 (1980)
- (33) G S Cargill III, Nature 286 691 (1980)
- (34) A Rosencwaig y A Gersho, J.Appl.Phys. 47 64 (1976)
- (35) H Vargas y L C M Miranda, Physics Reports 161 43 (1988)
- (36) G Verth, Appl.Phys.Lett. 41 1045 (1982)
- (37) N Kultscher y L J Balk, Scanning Electron Microscopy I, 33 (1986)
- (38) D G Davies, Phil.Trans.R.Soc.Lond.A 320 243 (1986)
- (39) M Urchulutegui y J Piqueras, J.Appl.Phys. 67 1 (1990)
- (40) J Opsal y A Rosencwaig, J.Appl.Phys. 53 4240 (1982)
- (41) R M White, J.Appl.Phys. 34 3559 (1963)
- (42) D G Davies, Ph. D. Thesis, University of Cambridge

- (1985)
- (43) V A Sablikov y V B Sandomirskii, Sov.Phys.Semicond. 17 50 (1983)
 - (44) L D Landau y E M Lifschitz, Akademie-Verlag, Berlín (1980)
 - (45) L J Balk y N Kultscher, Journal de Phys. Colloque C2 45, 869 (1984)
 - (46) R G Stearns y G S Kino, Appl.Phys.Lett. 47 1048 (1985)
 - (47) T D Kirkendall y T P Rummel, Journal de Physique C2, 45 877 (1984)
 - (48) F Domínguez-Adame y J Piqueras, J.Appl.Phys. 66 2751 (1989)
 - (49) A Gopinath y M S Hill, J.Phys.E: Scientific Instruments, 10 229 (1977)
 - (50) G Dublek y P Krause, phys.stat.sol.(a) 102 443 (1987)
 - (51) S Dannefer, P Mascher y D Kerr en "Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds II", editado por E R Weber, 313 (1987)
 - (52) A Seeger, J.Phys.F,3 248 (1973)
 - (53) M B Panish y H C Casey, J.Appl.Phys. 40 163 (1969)
 - (54) S Dannefer, J.Phys.C,15 599 (1982)
 - (55) M Dupuy, J.Phys. 44 Suppl.9 C4, 277 (1983)
 - (56) M Tajima, Y Okada y Y Tokumaru, Jpn.J.Appl.Phys. 17

Suppl.17-1, 93 (1978)

- (57) D B Darby y G R Booker, J.Mater.Sci. 12 1827 (1977)
- (58) L J Balk, E Kubalek y E Menzel, Scanning Electron Microscopy, I 257 (1976)
- (59) D A Shaw y P R Thornton, J.Mater.Sci. 3 507 (1968)
- (60) B D Chase y D B Holt, phys.stat.sol.(a) 19 467 (1973)
- (61) A K Chin, R Caruso, M S S Young y A R von Neida, Appl.Phys.Lett. 45 552 (1984)
- (62) P M Petroff y L C Kimerling, Appl.Phys.Lett. 29 461 (1976)
- (63) P M Petroff, J.Phys. 40 C6 201 (1979)
- (64) W Frank y U Gösele, Physica 116B, 420 (1983)
- (65) K Böhm y B Fischer, J.Appl.Phys. 50 5453 (1979)
- (66) C Frigeri y J L Weyher, J.Appl.Phys. 65 4646 (1989)
- (67) D A Cusano, Solid State Commun.2 353 (1964)
- (68) A H Cottrell y B A Bilby, Proc.Phys. Soc. A62 49 (1949)
- (69) G Schottky, J.Phys.Chem.Solids 27 1721 (1966)
- (70) B K Chakraverty y R W Dreyfus, J.Appl.Phys. 37 631 (1966)
- (71) H R Potts y G L Pearson, J.Appl.Phys. 37 2098 (1966)
- (72) D T J Hurle, Inst.Phys.Conf.Ser.No.33a 113 (1977)

- (73) H T Queisser y C S Fuller, J.Appl.Phys. 37 4895
(1966)
- (74) C J Hwang, J.Appl.Phys. 40 1983 (1969)
- (75) A V Markov, M G Mil'vidskii y S S Shifrin,
Sov.Phys.Crystallogr. 29 205 (1984)
- (76) M I Nathan, G Burns, S E Blum y J C Marinaca,
Phys.Rev.132 1482 (1963)
- (77) D E Hill, Phys.Rev.133 A 866 (1964)
- (78) E W Williams, Phys.Rev. 168 922 (1968)
- (79) C J Hwang, J.Appl.Phys. 40 4584 (1969)
- (80) A V Govorkov y L I Kolesnik, Sov.Phys.Semicond.12
259 (1978)
- (81) J A W van der Does de Bye, J.Phys.Chem.Solids 28
1485 (1967)
- (82) M D Sturge, Phys.Rev.168 922 (1968)
- (83) D W Wittry, Appl.Phys.Lett.8 142 (1966)
- (84) M Cocito, P Franzosi G Salviati y F Taiariol,
Scanning Electron Microscopy IV 1299 (1986)
- (85) V D Verner, S K Maksimov y D K Nichugovsdii,
phys.stat.sol.(a) 33 755 (1976)
- (86) P W Hutchinson y P S Dobson, Philos.Mag.A 38 15
(1978)
- (87) R Fornari, P Franzosi, G Salviati, C Ferrari y C
Ghezzi, J.Crystal Growth 72 717 (1985)

- (88) B Hughes y G H Narayanan, phys.stat.sol.(a) 46 57
(1985)
- (89) K D Glinchuk, A V Prokhorovich y N S Zayats,
phys.stat.sol.(a) 82 503 (1984)
- (90) C A Warwick y G T Brown, Appl.Phys.Lett. 46 574
(1985)
- (91) K Löhnert y E Kubalek, phys.stat.sol.(a) 83 307
(1984)
- (92) S Miyazawa y K Wada, Appl.Phys.Lett.48 905 (1986)
- (93) M Dussac, M Dupuy y E Molva, "Proceedings of the
International Symposium on Defect Recognition and
Image Processing in III-V. Compounds", ed. J P
Fillard (Elsevier, Amsterdam 1985) 209
- (94) M S Skolnick, "Proceedings of the International
Symposium on Defect Recognition and Image
Processing in III-V Compounds", ed. J P Fillard
(Elsevier, Amsterdam 1985) 165
- (95) J Windscheif, M Baemuler y U Kaufmann,
Appl.Phys.Lett. 46 661 (1985)
- (96) H Ch Alt y G Packeiser, J.Appl.Phys. 60 2954 (1986)
- (97) T Kamejima, F Shimura, Y Matsumoto, H Watanabe y J
Matsui, Jpn.J.Appl.Phys. 21 L721 (1982)
- (98) M Tajima, Jpn.J.Appl.Phys. 21 L227 (1982)
- (99) M Tajima, en "Defects and Properties of

Semiconductors: Defect Engineering" editado por 'J Chikawa, K Sumino y K Wada (KTK Scientific Tokyo 1987) 37

- (100) F Domínguez-Adame, J Piqueras, N de Diego y J Llopis, J.Appl.Phys. 63 2583 (1988)
- (101) B Wakefield, P A Leigh, M H Lyons y C R Elliot, Appl.Phys.Lett. 45 66 (1984)
- (102) P Hautojärvi, P Moser, M Stucky, C Corbel y F Plazaola, Appl.Phys.Lett. 48 809 (1986)
- (103) G Dlubek, O Brümmer, F Plazaola y P Hautojärvi, J.Phys.C. 19 331 (1986)
- (104) D E Holmes, R T Chen y J Young, Appl.Phys.Lett. 42 419 (1983)
- (105) M Henini B Tuck y C J Paull, Solid State Electronic 29 483 (1986)
- (106) A Rosencwaig y R M White, Appl.Phys.Lett. 38 165 (1981)
- (107) J F Bresse y A C Papadopoulos, J.Appl.Phys. 64 98 (1988)
- (108) H Booyens y J S Vermack, J.Appl.Phys. 50 4305 (1979)
- (109) D Vignaud y J L Farvacque, J.Appl.Phys. 67 282 (1990)
- (110) F J Rocca y D G Davies, J.Phys.D. 22 1894 (1989)

- (111) H Takenoshita, Jpn. J. Appl. Phys. 23 L680 (1984)
- (112) H Takenoshita, Jpn. J. Appl. Phys. 25 Suppl. 25-1, 194
(1986)
- (113) T Figielski, Cryst. Res. Technol. 22 1263 (1987)
- (114) J Wagner, W Wettling, J Windscheif y W Rothemund,
J. Appl. Phys. 65 5225 (1989)
- (115) M R Brozel, I Grant, R M Ware, D J Stirland y M S
Skolnick, J. Appl. Phys. 56 1109 (1984)
- (116) P Dobrilla, "Defect Recognition and Image Processing
in III-V Compounds II", editado por E R Weber,
Elsevier Science Publishers B V Amsterdam (1987) 305
- (117) P W Yu, Appl. Phys. Lett. 44 330 (1984)
- (118) G M Martin, A Mittoneau, D Pons, A Mirceau y D W
Woodard, J. Phys. C: Solid State Phys. 13 3855 (1980)
- (119) W H Koschel, S G Bishop y B D McCombe, Solid State
Commun. 19 521 (1976)
- (120) M Schmidt y H J Stocker, J. Appl. Phys. 49 4438 (1978)
- (121) M S Skolnick, M R Brozel y B Tuck, Solid State
Commun. 43 379 (1982)
- (122) Ch Uihleim y Eaves, Phys. Rev. B. 26 4473 (1982)
- (123) J T Hsu, T Nishino y Y Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26
685 (1987)
- (124) G Koschek, H Lakner y E Kubalek, phys. stat. sol. (a)
106 651 (1988)

- (125) A K Chin, A R von Neida y R Caruso,
J.Electrochem.Soc.129 2386 (1982)
- (126) K Kitahara, K Nakai y S Shibatomi,
J.Electrochem.Soc.129 880 (1982)
- (127) J F Bresse y A C Papadopoulos, Appl.Phys.Lett.51 183
(1987)
- (128) "Semiconductors and Semimetals" Volumen 2, editado
por R K Willardson y A C Beer, Academic Press, (1966)
- (129) A R Hutson y D L White, J.Appl.Phys.33 40 (1962)
- (130) J H McFee, "Physical Acoustic" Editor Warren
P.Mason, Academic Press 1966, volumen IV, Part.A,1
- (131) J Bardeen y W Shockley, Phys.Rev.80 72 (1950)
- (132) H N Spector, Solid State Phys.19 291 (1966)
- (133) H Pomerantz, Phys.Rev.Lett.13 308 (1964)
- (134) C A Warwick, Scanning Microscopy 1 51 (1987)
- (135) M Tajima, Appl.Phys.Lett.46 484 (1985)
- (136) U Celli, A Gold y R Thomson, Phys.Rev.Lett.8 96
(1962)
- (137) M Eckestein, A Jakubowicz, M Bode y H U Habermeier,
Inst.Conf.Ser.No.100 755 (1989)
- (138) A Jakubowicz, Scanning Microscopy 1 515 (1987)
- (139) P Dobrilla y J S Blakemore, Appl.Phys.Lett.48 1303
(1986)
- (140) E R Weber, Solid State Commun.60 871 (1986)

- (141) T Haga, M Suezawa y K Sumino, Jpn. J. Appl. Phys. 27
1929 (1988)
- (142) K Leo, W W Rühle y N M Hagel, J. Appl. Phys. 62 3055
(1987)